ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



191. BAND HEFT 3 DEZEMBER 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Ernst Kordes, Dampfdruckerniedrigung in konzentrierten Lösungen zweier flüchtiger Komponenten: II. Mitteilung. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 15. 8. 42.)

Gerhart Jander und *Karl Heinrich Bandlow*, Die Grundlagen der Chemie gelöster oder suspendierter Stoffe in flüssigem Jod. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 16. 10. 42.)

K. E. Ziemens, Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. III. Der Vorgang der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen. Folgerungen für die Auswertung von EV-Messungen und der Deutung der Ergebnisse. (Mit 11 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 24. 10. 42.)

Walther Jaenicke, Lokale Potentialunterschiede an korrodierenden Metalloberflächen. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 2. 11. 42.)

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Über das Auftreten und die Auswertung gekrümmter Kurven bei der Darstellung der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der reziproken Feldstärke.

Von

Adolf Knappwost.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 6. 8. 42.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen wird eine Gleichung für die im $\varkappa - 1/H_{max}$-Diagramm auftretenden gekrümmten Kurven abgeleitet. Die Voraussetzungen für ihre Gültigkeit werden gezeigt.

Durch Auswertung gekrümmter Kurven von Bates und Baker erhaltene Werte für die Sättigungsmagnetisierungen von *Co* und *Ni* in heterogenen Amalgamen werden kritisch betrachtet. Die von den Autoren gefundenen Abweichungen werden als nicht reell angesehen und auf die Unzulänglichkeit der von ihnen benutzten Näherungsgleichung zurückgeführt.

Das Auftreten konvex gekrümmter Kurven bei Wereschtschagin wird nicht der Beimengung eines ferromagnetischen Stoffes bisher unbekannter Eigenschaften zugeschrieben, sondern durch Umklapp- und Kettenbildungsprozesse in pulverförmigen Substanzen gedeutet.

Nach der Diskussion der systematischen Fehler der Zylindermethode wird ihr Ersatz durch die Differenzenmethode in Verbindung mit dem $\varkappa - 1/(H_{max} + H_2)$-Diagramm empfohlen.

Bei magnetochemischen Untersuchungen spielt das Diagramm $\varkappa = f(1/H)$ bzw. $\varkappa = f(1/H_{max})$ eine entscheidende Rolle. Bei richtiger Anwendung erlaubt es in den meisten Fällen die Ausschaltung der störenden Suszeptibilität ferromagnetischer Beimengungen. Außerdem gründet sich auf ihm eine sehr empfindliche Analysenmethode auf ferromagnetische Stoffe[1]). Das $\varkappa - 1/H$-Diagramm ist aber wertlos, wenn Meßfeldstärken zur Anwendung gelangen, die kleiner sind als die Sättigungsfeldstärken der beigemengten ferromagnetischen Stoffe. Man erhält dann gekrümmte Kurven, die falsche Extrapolationswerte für die Suszeptibilität der Grundsubstanz ergeben. Bei der üblichen Zylindermethode ist das grundsätzlich immer der Fall. Da sie aber wegen der von ihr gelieferten relativ großen Kräfte eine sehr genau arbeitende und bequeme Methode ist, deren Beibehaltung wünschenswert ist, wurde sie von mir zu einer Differenzen-

[1]) A. Knappwost, Z. Elektrochem. 47 (1941) 890.

methode ausgebaut[1]). Diese gestattet in Verbindung mit einem $\varkappa - 1/(H_{max} + H_2)$-Diagramm, die ferromagnetische, d. h. feldstärkeabhängige Suszeptibilität einwandfrei auszuschalten.

Vor einiger Zeit sind nun aber doch gekrümmte Kurven zur Berechnung wichtiger Naturkonstanten ferromagnetischer Stoffe herangezogen worden. So finden Bates und Baker[2]) durch Auswertung gekrümmter Kurven für die Sättigungsmagnetisierungen von *Ni* und *Co* in heterogenen Amalgamen gegen die der reinen Metalle abweichende Werte. Wereschtschagin[3]) hat bei Suszeptibilitätsmessungen an metallischem Cer sogar zur Abszissenachse konkav gekrümmte Kurven erhalten, aus denen Jaanus[4]) auf die Beimengung eines bisher unbekannten ferromagnetischen Stoffes schließt. Es soll daher im folgenden das Problem gekrümmter Kurven behandelt werden und die Ergebnisse der vorgenannten Autoren kritisch betrachtet und besonders die weiteren aus den konkav gekrümmten Kurven folgenden Eigenschaften des unbekannten ferromagnetischen Stoffes analytisch gefaßt werden.

Die Gleichung der Kurven im $\varkappa - 1/H_{max}$-Diagramm.

Bates und Baker benutzen zu ihren Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften von nichthomogenen Systemen die Zylindermethode. Die folgenden Betrachtungen sollen sich daher auf diese Methode beziehen. Dabei werde eine quasihomogen mit ferromagnetischen Teilchen versetzte Substanz angenommen, deren Konzentration so gering sei, daß die Teilchen magnetisch nicht miteinander in Wechselwirkung treten können. Weiter soll angenommen werden, daß die ferromagnetischen Einlagerungen kugelförmig sind oder zumindest doch keine Nadel- oder Plättchenstruktur besitzen. Unter diesen Voraussetzungen kann die Magnetisierungskurve des ferromagnetischen Stoffes approximiert werden durch eine durch den Nullpunkt gehende Gerade[5]) und einen horizontalen Ast (Abb. 1). Das abgerundete Übergangsgebiet bleibe unbeachtet. Das ist bei dieser Näherungsdarstellung berechtigt, da die Verzerrung dieses Ein-

---

1) A. Knappwost, Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 246. 2) L. F. Bates und C. J. W. Baker, Proc. physic. Soc. 52 (1940) 443. 3) L. F. Wereschtschagin, L. W. Schubnikow und D. G. Laserew, Sow. Phys. 10, Sondernummer Juni 1936, S. 618. 4) R. Jaanus, Physik. Z. d. Sowjetunion 12 (1937) 733.
5) Es ist der durch die Entmagnetisierung stark in die Länge gezogene ansteigende Ast der Magnetisierungskurve.

mündungsgebietes durch die Entmagnetisierung relativ gering ist. Bei schwächer werdendem Anstieg der Magnetisierung fällt sogleich die relative Differenz zwischen angelegter äußerer Feldstärke und innerer wirksamer Feldstärke und damit der Entmagnetisierungseffekt ab. Über die ungefähre Lage des Punktes A in Abb. 1 unterrichtet die folgende Tabelle. Dabei ist H_0 die Feldstärke, die zum Erreichen der Sättigungsmagnetisierung bei ringförmigen ferromagnetischen Proben (Entmagnetisierung = 0) nötig ist[1]).

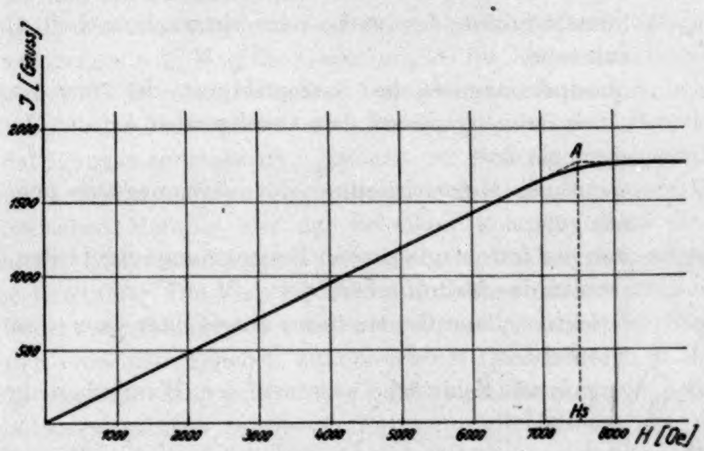


Abb. 1. Zur Darstellung der Magnetisierungskurve bei starker Entmagnetisierung.

Tabelle 1. Sättigungsfeldstärken ferromagnetischer Proben in Körnerform ohne gegenseitige Wechselwirkung bei Zimmertemperatur (berechnet aus Sättigungsmagnetisierung und einem Entmagnetisierungsfaktor ~4).

	H_s [Oe]
Eisen	$6970 + H_0$
Nickel	$2040 + H_0$
Kobalt	$5720 + H_0$
Zementit	$3950 + H_0$
HEUSLERsche Legierungen	$1600 + H_0$ (Maximalwert)

Unter den soeben aufgezählten Voraussetzungen ergibt sich die Feldstärkeabhängigkeit der nach der Formel

$$\varkappa = \frac{2 \cdot K}{q \cdot H_{\max}^2} \tag{1}$$

[1]) Die Werte von H_0 sind strukturempfindlich. Größenordnung 10^2 bis 10^3 Oe. Siehe unter anderem R. BECKER und W. DÖRING, Ferromagnetismus, Berlin 1939.

berechneten Suszeptibilität der untersuchten Mischung zu

$$\varkappa = \varkappa_0 + 2\,J_\infty \cdot \frac{q_{fe}}{q}\,\frac{(H_{\max} - H_S)}{H_{\max}^2} + \varkappa_c \cdot \frac{q_{fe}}{q}\,\frac{H_S^2}{H_{\max}^2}, \tag{2}$$

wie an anderer Stelle[1]) ausführlich abgeleitet worden ist. Dabei bedeuten:

K = Zugkraft,

$\varkappa$ = bei verschiedenen Feldstärken nach Gleichung (1) berechnete Suszeptibilität,

$\varkappa_0$ = Suszeptibilität der para- oder diamagnetischen Grundsubstanz,

$\varkappa_c$ = quasiparamagnetische Suszeptibilität der ferromagnetischen Beimengung auf dem ansteigenden Ast der Magnetisierungskurve,

J_∞ = spontane Magnetisierung der ferromagnetischen Beimengung.

q_{fe} = von der ferromagnetischen Beimengung ausgefüllter Querschnitt des Meßröhrchens,

q = effektiver, von der Mischung ausgefüllter Querschnitt des Röhrchens,

$H_{\max}$ = maximale Feldstärke zwischen den Polschuhen des Magneten,

H_S = Sättigungsfeldstärke der ferromagnetischen Beimengung (Tabelle 1).

Eine Umformung der Gleichung (2)

$$\varkappa = \varkappa_0 + 2\,J_\infty \cdot \frac{q_{fe}}{q} \cdot \frac{1}{H_{\max}} - 2\,J_\infty \cdot \frac{q_{fe}}{q} \cdot \frac{H_S}{H_{\max}^2} + \varkappa_c \cdot \frac{q_{fe}}{q} \cdot \frac{H_S^2}{H_{\max}^2} \tag{2a}$$

erlaubt eine Entscheidung der Frage, ob sich im $\varkappa - 1/H_{\max}$-Diagramm durch Kompensation der beiden letzten Summanden in Gleichung (2a) nicht doch häufiger echte Geraden ergeben. Es werde daher versuchsweise

$$\varkappa_c \cdot \frac{q_{fe}}{q} \cdot \frac{H_S^2}{H_{\max}^2} = 2\,J_\infty \cdot \frac{q_{fe}}{q} \cdot \frac{H_S}{H_{\max}^2}$$

gesetzt. Substituiert man aber $\varkappa_c$ definitionsgemäß durch J_∞/H_S, so übersieht man sofort, daß immer das Glied mit dem negativen Vorzeichen überwiegt. Die sich unter den vorher gemachten Voraussetzungen ergebende Kurve 2. Grades ist also konkav zur $1/H_{\max}$-Achse.

$$\varkappa = \varkappa_0 + 2\,J_\infty \cdot \frac{q_{fe}}{q} \cdot \frac{1}{H_{\max}} - J_\infty\,\frac{q_{fe}}{q} \cdot H_S \left(\frac{1}{H_{\max}}\right)^2. \tag{3}$$

[1]) A. Knappwost, loc. cit.

Gleichung (3) stimmt der Form nach mit der von Bates und Baker empirisch gewonnenen Gleichung überein. Da die Autoren aber den Koeffizienten von $(1/H_{max})^2$ nicht explizit angeben, ist nicht zu entscheiden, ob der letzte Summand von Gleichung (2a) berücksichtigt worden ist. Es muß aber doch hervorgehoben werden, daß auch die Gleichung (3), wie die Ableitung zeigte, eine Näherungsgleichung ist. Dadurch erklären sich sofort die von den Autoren erhaltenen, von den bekannten Werten für die Sättigungsmagnetisierung von *Co* und *Ni* abweichenden Werte. Es ist auch nicht einzusehen, warum in einer heterogenen Legierung *Co* ein größeres Sättigungsmoment zeigen soll. Mag die Gleichung (3) für heterogene Gemische, die mager an ferromagnetischen Teilchen sind, besonders bei Verwendung hoher Feldstärken (etwa 20000 Oe) zur rohen Berechnung der Sättigungsmagnetisierung genügen, so muß sie in reicheren Mischungen vollkommen versagen. Bei den Ausscheidungen des ferromagnetischen Metalles aus der Schmelze kommen dann die verschiedensten Kristallitformen zustande, z. B. langgestreckte und flache Kristallite. Die Verschiedenheit der ihnen zuzuordnenden Entmagnetisierungsfaktoren bewirkt eine Verschiedenheit der Steigung der den einzelnen Teilchen zukommenden Geraden *OA* in Abb. 1, so daß insgesamt eine gekrümmte Kurve des ansteigenden Astes der Magnetisierungskurve resultiert. Für eine solche kann die durchgeführte Rechnung nicht zutreffen.

Das Auftreten zur Abszissenachse konvexer Kurven im $\varkappa - 1/H$-Diagramm.

Wereschtschagin findet bei Suszeptibilitätsmessungen an pulverförmigem metallischem Cer zur $1/H$-Achse konvexe Kurven, die er allerdings nur durch drei Meßpunkte belegt. Um den durch Jaanus weiter nicht beschriebenen Verlauf der Magnetisierungskurve dieses merkwürdigen beigemengten ferromagnetischen Stoffes zu erhalten, sei die gekrümmte Kurve dargestellt durch

$$\varkappa = \varkappa_0 + \alpha \cdot \left(\frac{1}{H}\right)^n \quad n > 1, \tag{4}$$

wobei $\varkappa_0$ die Suszeptibilität der Grundsubstanz (Cer) und α eine angepaßte Konstante sei. Aus der Definition der Magnetisierung J folgt sodann

$$J = \frac{\alpha}{H^{n-1}} + \varkappa_0 \cdot H. \tag{5}$$

Fassen wir nur den ersten Summanden der rechten Seite von Gleichung (5), also den ferromagnetischen Anteil der Magnetisierung ins Auge, so ergibt sich, daß die Magnetisierungskurve dieses Stoffes im Sättigungsgebiet abfallen müßte. Dieses Ergebnis muß man nach unseren Kenntnissen und Vorstellungen über den Ferromagnetismus stark in Zweifel ziehen. Anstatt daher das Problem in dieser Richtung weiter zu verfolgen, sei nun im folgenden eine Erklärung für das Zustandekommen solcher konvexer Kurven im $\varkappa - 1/H$-Diagramm bzw. $\varkappa - 1/H_{\max}$-Diagramm gegeben. Sie wird dadurch besonders wahrscheinlich, weil die von WERESCHTSCHAGIN angebenen Meßfeldstärken erkennen lassen, daß der Autor im ansteigenden Ast der Magnetisierungskurve gearbeitet hat, auf den sich die weiteren Überlegungen beziehen.

Orientierung makroskopischer Teilchen im Felde. Umklapp-Prozesse und Kettenbildung und ihr Einfluß auf die Magnetisierungskurve der Mischung.

Ein großer Teil der mit der Grundsubstanz ins Feld gebrachten ferromagnetischen Teilchen befindet sich im Felde in energetisch ungünstiger Lage. Diese kann gegeben sein durch:

1. nichtkugelförmige Teilchen mit einer etwas größeren Längsausdehnung, die nicht in Feldrichtung liegt,
2. anisotrop ferromagnetische Teilchen (Nickel, Pyrrhotin usw.), deren Richtung leichtester Magnetisierbarkeit nicht in Feldrichtung liegt,
3. WEISS-HEISENBERGsche Elementarbereiche oder kleine Vielfache davon, deren resultierender Magnetisierungsvektor nicht in Feldrichtung liegt,
4. dicht nebeneinander liegende Teilchen.

Da die ferromagnetischen Teilchen in der pulverförmigen Grundsubstanz mehr oder weniger locker eingebettet liegen, ist ein Umklappen in eine energetisch günstigere Lage nicht ohne weiteres möglich. Vielmehr wird für jedes Teilchen ein Schwellenwert des Drehmoments auftreten müssen, um diese Blockierung zu überwinden. Im ansteigenden Ast der Magnetisierungskurve wächst dieses Drehmoment aber proportional H^2.

$$M = \text{prop. } H^2. \tag{6}$$

Ebenso besteht im ansteigenden Ast der Magnetisierungskurve (Permeabilität $\mu = \text{const.}$) direkte Proportionalität zwischen der An-

ziehungskraft nebeneinander liegender Teilchen und dem Quadrat der Feldstärke

$$K = \text{prop.}\, H^2. \tag{7}$$

Daher wird dieser Schwellenwert in einem relativ schmalen Feldstärkeintervall erreicht. In diesem klappen die Teilchen um, und dabei tritt ein starker Zuwachs der Magnetisierung auf. Im Fall 4 kommt dieser Magnetisierungszuwachs durch Verminderung der Entmagnetisierung (Kettenbildung) zustande. Die Magnetisierungskurve der Mischung besitzt dann etwa den in Abb. 2 wiedergegebenen Verlauf, wobei im schraffierten Bereich die Umklapp- bzw. Kettenbildungs-Prozesse ablaufen. Es läßt sich nun zeigen, daß sich im $\varkappa$—$1/H$-

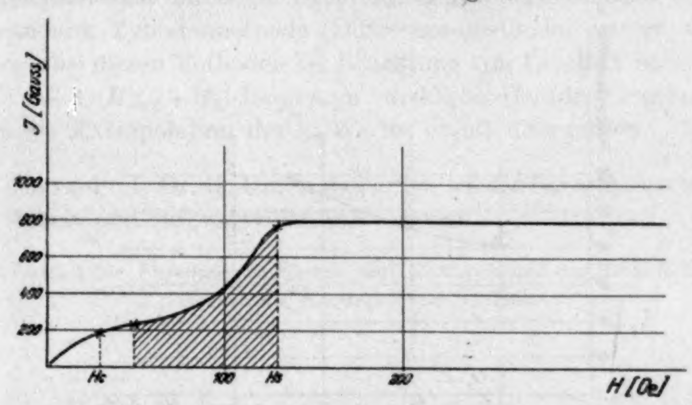


Abb. 2. Durch Kettenbildungsprozesse verzerrte Magnetisierungskurve einer pulverförmigen Mischung.

Diagramm in einem solchen Falle eine zur $1/H$-Achse konvexe Kurve ergibt. Approximieren wir nämlich den Bereich H_c bis H_S der Kurve in Abb. 2 durch

$$J = a \cdot H^{1/n} + b \cdot H^m, \qquad \begin{matrix} n > 1 \\ m > 1 \end{matrix} \tag{8}$$

wobei a und b Konstanten sind, so folgt für die Suszeptibilität

$$\varkappa = a \cdot (H^{1/n})^{1-n} + b \cdot H^{m-1}. \tag{9}$$

Führen wir noch $1/H$ als Variable ein, so wird

$$\varkappa = a \cdot \left[\left(\frac{1}{H}\right)^{1/n}\right]^{n-1} + b\left(\frac{1}{H}\right)^{1-m}. \tag{10}$$

Bei Messungen im Bereich H_c bis H_S erhält man also eine zur Abszissenachse konvexe Kurve im $\varkappa$—$1/H$-Diagramm, wie Abb. 3 beweist, die für $n = 2$ und $m = 6$ gezeichnet wurde. Der Bereich H_c bis H_S in Abb. 2 ist für gleiche n- und m-Werte errechnet worden.

Die Verhältnisse wurden soeben für den Fall der Verwendung einer Differentialgleichungsmethode[1]) dargestellt. Die Effekte werden aber bei diesen Methoden ebenso wie bei der abgeänderten Zylindermethode (Differenzenmethode) wirkungslos, wenn Messungen im ansteigenden Ast der Magnetisierungskurve gemieden werden. Anders dagegen bei der alten Zylindermethode: Bei ihr ist auch bei den höchsten Meßfeldstärken ein Teil der Substanz der kritischen Umklappfeldstärke ausgesetzt. Es wandert nur der Umklappbereich mit wachsender Feldstärke am Röhrchen hinauf. Man kann nun nach einer prinzipiell ähnlichen Rechnung, wie sie zur Herleitung von

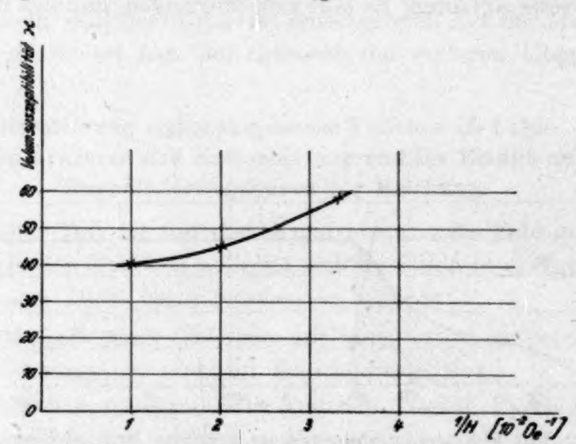


Abb. 3. Das zu Abb. 2 gehörende $\varkappa - 1/H$ Diagramm. Die angekreuzten Punkte entsprechen einander.

Gleichung (2) an anderer Stelle[2]) schon ausgeführt wurde, unter Verwendung von Gleichung (9) einen Ausdruck ableiten, der auch das Zustandekommen von zur Abszissenachse konvexen Kurven im $\varkappa - 1/H_{\max}$-Diagramm verständlich macht.

Betrachtungen über die Abschätzung der systematischen Fehler der Zylindermethode.

Die soeben beschriebenen Kettenbildungs- und Umklapp-Prozesse haben zur Folge, daß die Krümmung der nach Abschnitt 2 konkav zur $1/H_{\max}$-Achse gekrümmten Kurven zu klein ausfällt[3]). Häufig

[1]) Vgl. etwa W. Klemm, Magnetochemie, Leipzig 1936. [2]) A. Knappwost, loc. cit. [3]) Durch eine Vororientierung der ferromagnetischen Teilchen die Wirkung der beschriebenen Umklapp-Prozesse zu vermeiden ist bei der üblichen Ausführungsform der Zylindermethode schwierig.

werden die Kurven sogar zu Geraden. Es läßt sich leicht übersehen, daß dann der von der Zylindermethode gelieferte, an sich schon zu große extrapolierte Suszeptibilitätswert noch größer wird. Wegen der Irreversibilität dieser Orientierungsprozesse läßt sich aber keine geeignete Korrektionsformel ableiten, und somit ist eine nachträgliche Aufbereitung von Meßwerten und eine Abschätzung der Fehler, mit denen das umfangreiche, an pulverförmigen Metallen gewonnene Versuchsmaterial behaftet ist, nicht möglich. Bei Vorhandensein ferromagnetischer Beimengungen — d. i. besonders bei Untersuchungen in metallischen Systemen praktisch immer der Fall — sollte die Zylindermethode durch die Differentialgleichungsmethoden oder die abgeänderte Zylindermethode (Differenzenmethode) ersetzt werden. Da sich bei diesen Methoden bei Beachtung von Tabelle 1 im $\varkappa - 1/H$- bzw. $\varkappa - 1/(H_{max} + H_2)$-Diagramm wirkliche Geraden ergeben, gelingt die Extrapolation des $\varkappa_0$-Wertes damit einwandfrei.

Herrn Prof. Dr. H. Ulich danke ich wieder für sein Interesse an der Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe und im Felde.

Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge. III.

Der Einfluß der Größe und der Wertigkeit der Gegenionen auf die Struktur der elektrokinetischen Doppelschicht bei *AgCl*-Oberflächen in wässerigen Lösungen.

Von

Božo Težak.

(Mit 13 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 8. 42.)

Es wurde die Fällungsgeschwindigkeit des $AgCl$ in wässerigen Lösungen bei Systemen von $AgNO_3$ mit *Li-*, *Na-*, *K-*, *Rb-*, *Cs-*, *Mg-*, *Ca-*, *Sr-*, *Ba-*, *Al-* und *Th-*Chloriden unter systematischen Änderungen der Chloridkomponente tyndallometrisch untersucht. Dabei wurde eine charakteristische Verschiebung der ersten kritischen Fällungskonzentration, ${}_{K_0}C_{Cl^-/i^+}$ (Grenzkonzentration zwischen „Konzentrationsmaximum" und erstem Fällungsminimum, welche durch 4 minutige Fällungskurve bestimmt wurde), mit dem Radius und Wertigkeit der Gegenionen festgestellt.

Für den Zusammenhang zwischen ${}_{K_0}C_{Cl^-/i^+}$, dem Ionenradius r_{i^+} und der Wertigkeit, z, der Gegenionen, und der Entfernung der ζ-Grenzfläche wurde die Beziehung

$${}_{K_0}d_{\zeta Cl^-/i^+} = 5{\cdot}06 + 2\, r_{i^+} = -\frac{6{\cdot}13}{z+} \log {}_{K_0}C_{Cl^-/i^+}$$

gefunden, wo ${}_{K_0}d_{\zeta Cl^-/i^+}$ die kritische Entfernung der Gegenionen von der äußeren Oberfläche der potentialbestimmenden Cl-Ionenschicht bedeutet. Die Größe ${}_{K_0}d_{\zeta Cl^-/i^+}$ wurde mit der potentiellen Energie ${}_{K_0}A_{Cl^-/i^+} = kT$ der Cl-Ion/Gegenion Paarlinge gekoppelt und im Verhältnis $\frac{kT}{z+} = \frac{e^2}{D \cdot {}_{K_0}d_{\zeta Cl^-/i^+}}$ unter der Einbeziehung der ganzen Ionenvolumina bestimmt.

Alle experimentellen Verhältnisse wurden auf Grund der entwickelten Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen dem Bau der Übergangsschicht auf der Kristallgrenze und der Feinstruktur der elektrokinetischen Doppelschicht schematisch dargestellt und eingehend diskutiert.

Auf Grund der gewonnenen experimentellen Ergebnisse beim System: $AgNO_3$—$NaCl$ in wässeriger Lösung[1]) muß man bei Änderung der Kationen der Chloridkomponente eine ganze Reihe charakteristischer Veränderungen in unseren Tyndallogrammen bzw. Dispersoidogrammen erwarten. Dabei ist auch zu hoffen, daß mit Hilfe der bekannten Abmessungen der Ionenradien auch quantitative Aussagen

[1]) B. Težak, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 257.

über den Feinbau unseres Übergangssystems in den Phasengrenzgebieten ermöglicht werden. Es wurde deshalb der Einfluß erstens der Größe und zweitens der Wertigkeit der einfachen Gegenionen auf die Aggregationsgeschwindigkeit der entstehenden Niederschlagsteilchen von *AgCl* untersucht.

Der Einfluß der Ionengröße.

Die experimentelle Anordnung war grundsätzlich dieselbe wie beim zweiten Teil dieser Untersuchungsreihe, und wir beschränken uns hier fast gänzlich auf die graphische Wiedergabe der experimentellen Daten.

In Abb. 1 sind die Fällungskurven der einwertigen Gegenionen: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ und Cs^+, und in Abb. 2 die der zweiwertigen: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+}, gezeichnet. Die Arbeitsweise war folgende: Zu 18 cm³ der Chloridkomponente entsprechender Konzentration wurden immer 2 cm³ 0·00010 norm. $AgNO_3$-Lösung aus der Pipette gegeben (Ausflußzeit 5 Sekunden). Während des Zusammenmischens wurde das Reaktionsgefäß kreisförmig bewegt. Die Temperatur war 20°. Auf der Abb. 1 haben wir die 4- und 15minutigen Trübungen, während in Abb. 2 die 30- und 180minutigen Werte aufgetragen sind. Die deformierten Fällungskurven geben uns die Entwicklungs- sowie auch zum Teil die Alterungsstadien unserer Fällungen. Bei den 4minutigen Fällungs-

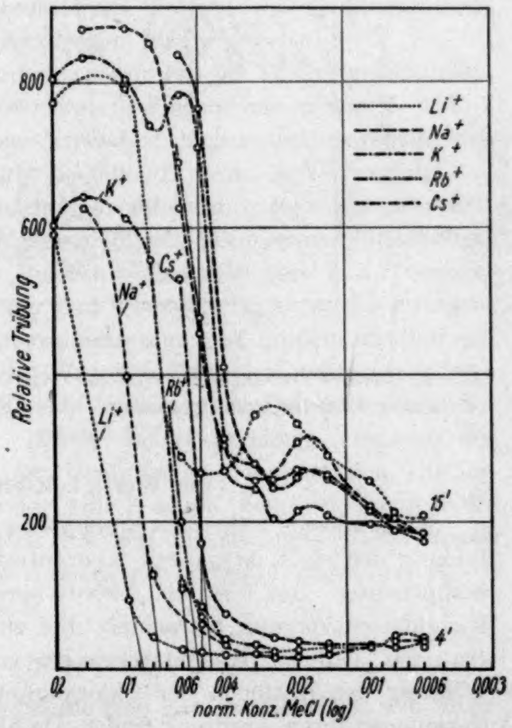


Abb. 1. Relative Trübungen der Systeme: $AgNO_3$ (0·00010 norm.) — *Li*-, *Na*-, *K*-, *Rb*- und *CsCl* (0·2 bis 0·006 norm.) in wässeriger Lösung nach 4 und 15 Minuten.

kurven der einwertigen Gegenionen (Abb. 1) wurden mit feinen Strichen entsprechende Koagulationskonzentrationen, ${}_{Ko}C_{Cl^-/i^+}$, als Schnittpunkte mit der Abszissenachse bezeichnet.

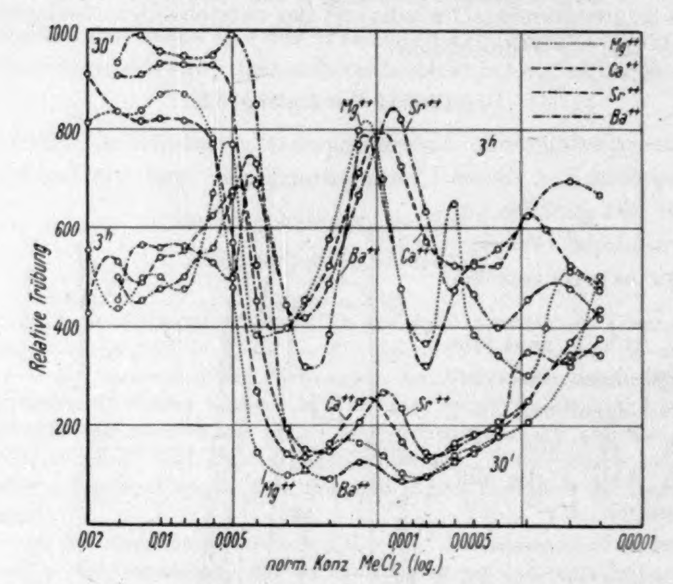


Abb. 2. Relative Trübungen der Systeme: $AgNO_3$ (0·00010 norm.) — *Mg-*, *Ca-*, *Sr-* und $BaCl_2$ (0·02 bis 0·00015 norm.) in wässeriger Lösung nach 30 Minuten und 3 Stunden.

Der Wertigkeitseinfluß.

Nach unseren bisherigen Ergebnissen muß man die Niederschlagsbildung der $AgCl$ im ganzen Konzentrationsbereich der Reaktionskomponenten von 0·10 bis 0·00010 norm. hauptsächlich als einen Koagulationsvorgang betrachten. Bei einem solchen System ist zu erwarten, daß die Koagulationsregel von SCHULZE-HARDY in der Wirkung der Kationen der Chloridkomponente als koagulierenden Gegenionen ihren Ausdruck findet. Da aber hier für den Einblick in die Feinstruktur der Übergangsschicht außer der ersten Entwicklung der Niederschlagsbildung auch die späteren Fällungsstadien von besonderem Interesse sind, haben wir in den Abb. 3 bis 6 neben den 30minutigen Tyndallogrammen und Dispersoidogrammen auch die 12stündigen Trübungswerte dargestellt.

Die Arbeitsweise bei Reaktionssystemen der Abb. 3 bis 6 war folgende: Zu den 5 cm³ der Chloridlösungen ($NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ und

$ThCl_4$) variierender Konzentration (0·1 bis 0·0003 norm.) in Eprouvetten von 14 mm innerem Durchmesser wurden immer aus anderen Eprouvetten 5 cm³ 0·0003 norm. $AgNO_3$-Lösung gegeben und durchgemischt durch dreimaliges abwechselndes Umgießen der Reaktionsmischung aus einer Eprouvette in die andere. Die relativen Trübungswerte beziehen sich direkt auf die Beobachtung des Fällungssystems in der Reaktionseprouvette unter Benutzung der keilförmigen Beleuchtung des neuen Zeißschen Trübungsmessers. In jeder der Abb. 3 bis 6 sind die 30minutigen Tyndallogramme mit punktierten bzw. die 12stündigen mit strichpunktierten Linien sowie die 30minutigen Dispersoidogramme mit ausgezogenen Linien gegeben.

Da die kritischen Fällungserscheinungen bei *Th*-Systemen außerhalb der Konzentration 0·00015 norm. liegen, haben wir in Abb. 7 zwecks Charakterisierung der kritischen Konzentrationsgebiete das Fällungssystem $AgNO_3$—$ThCl_4$ bis 0·00002 norm. $AgNO_3$ verfolgt.

Bei allen diesen Versuchsreihen wurde ihre Reproduzierbarkeit unter immer gleichen Fällungsbedingungen (Temperatur, Mischungsweise, Reinheit, p_H-Wert, Beleuchtungsverhältnisse u. a.) nachgewiesen. Man muß aber betonen, daß besonders bei einwertigen Gegenionen das p_H des Reaktionsmediums von sehr großem Einfluß ist, so daß kleine Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration infolge des CO_2-Gehaltes des destillierten Wassers große Deformierungen der Fällungskurve hervorrufen. Das ist auch aus einem Vergleich der Fällungskurven der Abb. 8 mit jenen der Abb. 3 ersichtlich. Die Bedingungen für die Systeme der Abb. 8 waren dieselben, nur war die Wasserstoffionenkonzentration des Fällungsmediums $p_H \sim 7$ (nach der zweiten Destillation des Wassers mit $Ba(OH)_2$), gegenüber $p_H \sim 6$ bei den Systemen der Abb. 3.

Diskussion.

Unsere Untersuchungssysteme sind gut übersichtlich; wir haben hier ein bekanntes Ionengitter als Adsorptionsfläche, eine einfache, aus potentialbestimmenden *Cl*-Ionen gebildete Adsorptionsschicht und in wechselnder Entfernung die Gegenionenschicht als zweite Belegung der elektrokinetischen Doppelschicht. Diese Entfernung muß nach den Ergebnissen des vorangehenden Teiles dieser Untersuchungsreihe (c^2-Verhältnisse) in einfacher Beziehung zu den Konzentrationsänderungen stehen, und so wird uns die Möglichkeit gegeben, durch Veränderung des Gegenionpartners das Verhältnis

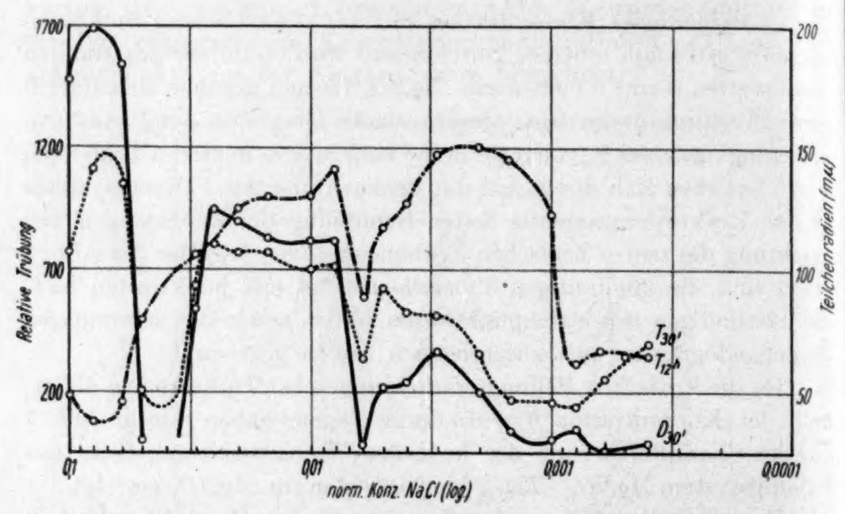


Abb. 3. 30minutige und 12stündige Tyndallogramme und 30minutiges Dispersoidogramm des Systems: $AgNO_3$ (0'00015 norm.) – $NaCl$ (0'1 bis 0'0004 norm.) in wässeriger Lösung ($p_H \sim 6$; 20°).

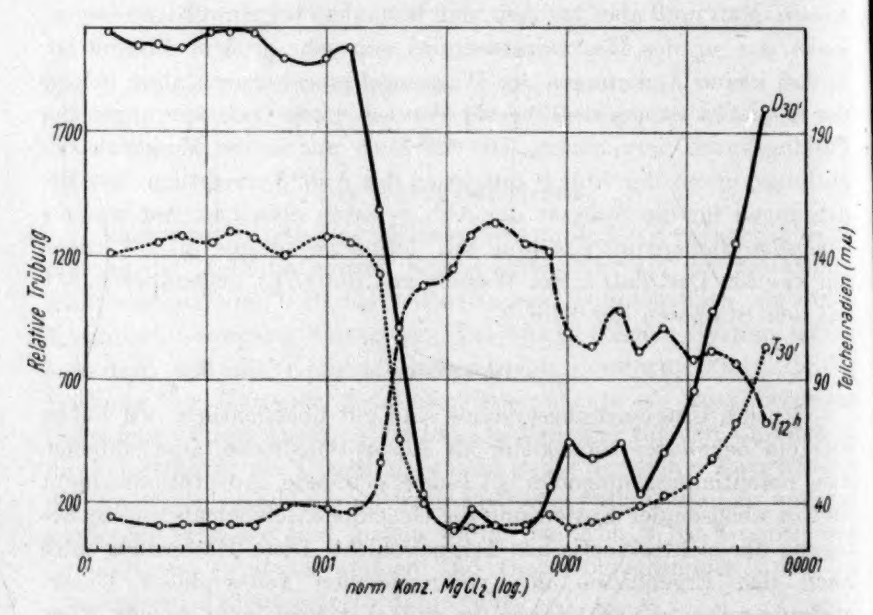


Abb. 4. 30minutige und 12stündige Tyndallogramme und 30minutiges Dispersoidogramm des Systems: $AgNO_3$ (0'00015 norm.) – $MgCl_2$ (0'08 bis 0'00015 norm.) in wässeriger Lösung ($p_H \sim 7$; 20°).

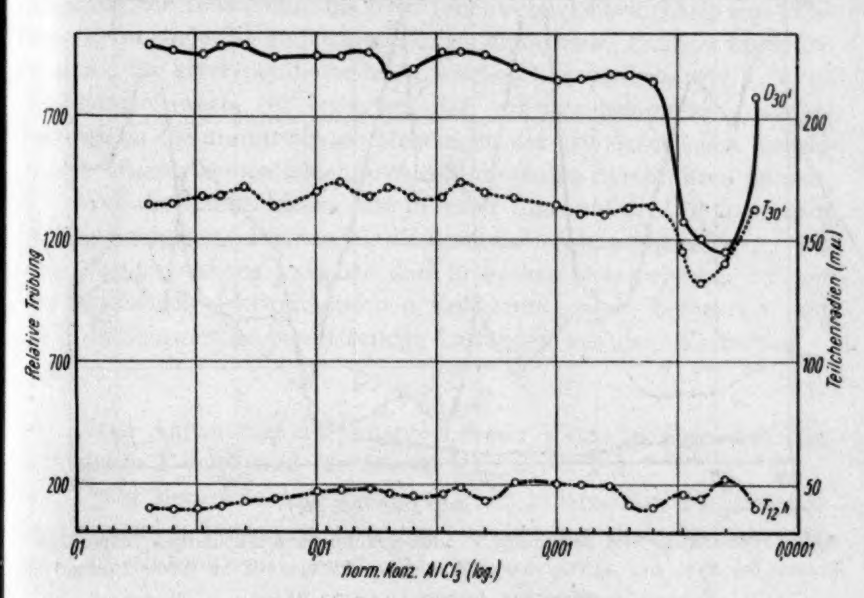


Abb. 5. 30minutige und 12stündige Tyndallogramme und 30minutiges Dispersoidogramm des Systems: $AgNO_3$ (0'00015 norm.)—$AlCl_3$ (0'05 bis 0'00015 norm.) in wässeriger Lösung ($p_H \sim 5$; 20°).

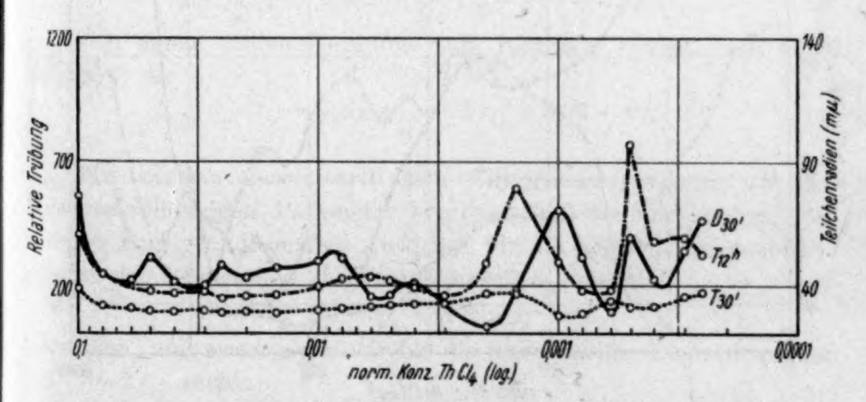


Abb. 6. 30minutige und 12stündige Tyndallogramme und 30minutiges Dispersoidogramm des Systems: $AgNO_3$ (0'00015 norm.)—$ThCl_4$ (0'1 bis 0'00025 norm.) in wässeriger Lösung ($p_H \sim 5$; 20°).

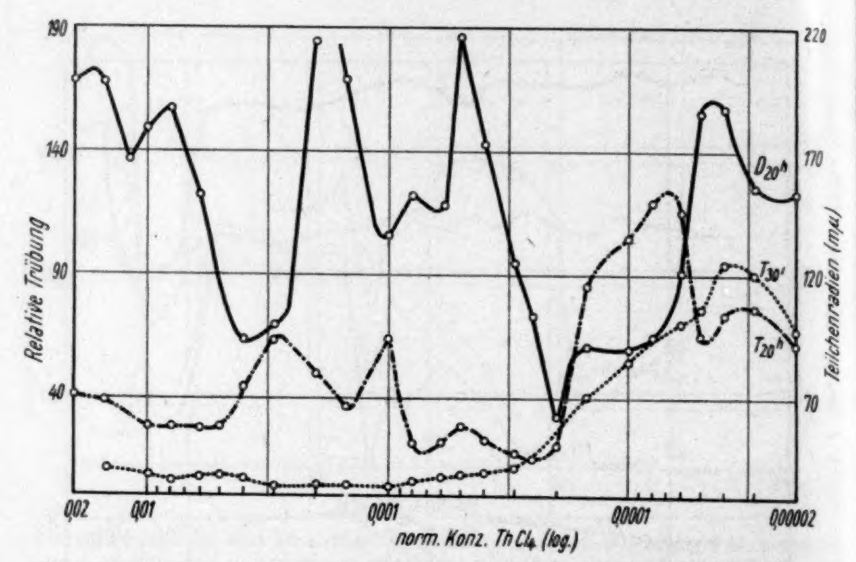


Abb. 7. 30minutige und 20stündige Tyndallogramme und 20stündiges Dispersoidogramm des Systems: $AgNO_3$ (0'000020 norm.) – $ThCl_4$ (0'02 bis 0'00002 norm.) in wässeriger Lösung ($p_H \sim 5$; 20°).

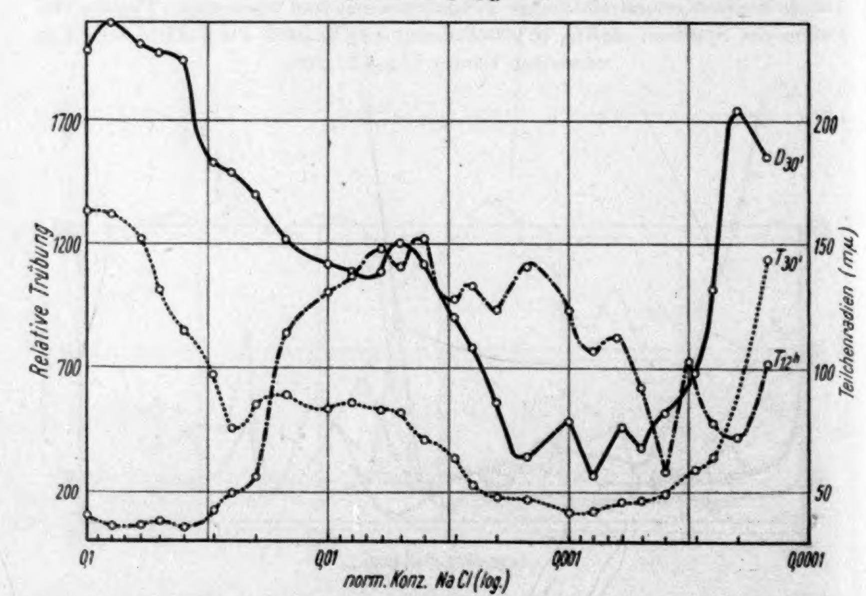


Abb. 8. 30minutige und 12stündige Tyndallogramme und 30minutiges Dispersoidogramm des Systems: $AgNO_3$ (0'00015 norm.) – $NaCl$ (0'1 bis 0'00015 norm.) in wässeriger Lösung ($p_H \sim 7$; 20°).

zwischen den Ionenvolumina bzw. Ionenwertigkeitswirkung und Konzentration eindeutig zu bestimmen. Im einfachsten Falle ist unter Benutzung der korrespondierenden kritischen Konzentrationen, z. B. der Koagulationswerte, zu erwarten, daß wir mit bekannten Ionenabmessungen die unmittelbaren Messungen der grundsätzlichen Bauelemente unserer Doppelschichtarchitektur werden durchführen können.

Weil die Ionenwirkung hier in erster Linie auf die Coulombschen Kräfte zurückgeht, können wir die Koagulationskonzentration ${}_{Ko}C$ aus dem Zusammenhang zwischen dem kritischen Energiebetrag kT und der kritischen elektrokinetischen Entfernung, ${}_{Ko}d_{\zeta}$, berechnen, und zwar für einwertige punktförmige Ladungen aus dem Verhältnis

$$kT = \frac{e^2}{D \cdot {}_{Ko}d_{\zeta}}. \quad (1)$$

Nach Auftragung der entsprechenden Werte in absoluten Einheiten für $T = 293$ und für $D = 80$ ist ${}_{Ko}d_{\zeta} = 7{\cdot}2$ Å.

Unter Berücksichtigung einer starken Polarisation des potentialbestimmenden Ions muß man den Durchmesser des Cl-Atoms statt dem des Cl-Ions von ${}_{Ko}d_{\zeta}$ abziehen,

$${}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/\underset{\bullet}{i}^+} = {}_{Ko}d_{\zeta} - 2\, r_{Cl} = 7{\cdot}2 - (2 \cdot 1{\cdot}07) = 5{\cdot}06 \text{ Å}, \quad (2)$$

und so bekommt man die kritische Standardentfernung ${}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/\underset{\bullet}{i}^+}$ des punktförmigen Gegenions $\underset{\bullet}{i}^+$ von der äußeren Niveaufläche der potentialbestimmenden Cl-Ionenschicht. Von dem Mittelpunkt der Cl-Ionenschicht genommen, ist die Entfernung

$${}_{Ko}d_{\zeta\, \underset{\times}{Cl}^-/\underset{\bullet}{i}^+} = {}_{Ko}d_{\zeta} - r_{Cl} = 7{\cdot}2 - 1{\cdot}07 = 6{\cdot}13 \text{ Å}. \quad (3)$$

Von einem realen Gegenion vom Radius r_{i^+} wird nach Gleichung (2) die

$${}_{Ko}d_{Cl^-/i^+} = {}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/\underset{\bullet}{i}^+} + 2\, r_{i^+} = 5{\cdot}06 + 2\, r_{i^+} \quad (4)$$

sein.

Wir können unsere kritischen Entfernungen ebenso wie die potentialabhängigen Parameter benutzen und so eine analoge Beziehung zum grundlegenden Ausdruck für die Konzentrationsabhängigkeit der Gibbsschen thermodynamischen Potentiale

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i$$

aufstellen, und zwar, wenn wir für die individuellen Ionenparameter ${}_{Ko}d_{\zeta\, i^+} = 2\, r_{i^+}$ setzen:

$$-\,{}_{Ko}d_{\zeta\, i^+} = |\mu_{\underset{\times}{Cl}^-/\underset{\bullet}{i}^+}|_0 + 6{\cdot}13 \log C_{i^+}$$

$${}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/\underset{\bullet}{i}^+} = |\mu_{\underset{\times}{Cl}^-/\underset{\bullet}{i}^+}|_0 + 6{\cdot}13 \log (C_{Cl^-})_{fix}$$

und $\quad - {}_{Ko}d_{\zeta\, i^+} - {}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/i^+} = 6{\cdot}13 \log C_{i^+} - 6{\cdot}13 \log (C_{Cl^-})_{fix}$

bzw. $\quad {}_{Ko}d_{\zeta\, i^+} + {}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/i^+} = 2\, r_{i^+} + 5{\cdot}06 = -6{\cdot}13 \log C_{i^+},$ (5)

weil in unserem Falle $(C_{Cl^-})_{fix} = 1{\cdot}0$ und die 6·13 mit der thermodynamischen Beziehung (1) unter Berücksichtigung der individuellen Eigenschaften des potentialbestimmenden Ions nach (3) bestimmt ist.

Diese Verhältnisse sind in den Ionenschemata der Abb. 9 veranschaulicht.

Ganz links auf der Abb. 9 haben wir die Grenzreihe der *AgCl*-Gitter mit der Würfelkante $a_W = 5{\cdot}54$ Å. Die Oberflächenionen sind nur mit Volumenkraftlinien ohne Polarisation gezeichnet. Für das potentialbestimmende *Cl*-Ion wurde angenommen, daß der Schwerpunkt der negativen Ladung infolge der starken Polarisation sich in die Nähe des *Ag*-Gitterions um r_{Cl} verschoben hat. Der Fall A gibt uns ein Beispiel für das punktförmige Gegenion und B für $r_{i^+} = r_{Cl}$. Wie ersichtlich, ist der herrschende Identitätsparameter immer 7·2 Å. Neben der kritischen elektrokinetischen Entfernung ${}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/i^+}$ ist auch die ${}_{Ko}C_{Cl^-/i^+}$ und der entsprechende r_{i^+} angeführt.

Bei unseren *Li*-, *Na*-, *K*-, *Rb*- und *Cs*-Gegenionen können wir die kritischen Lagen auf dieselbe Weise konstruieren, und das ist im Ionenschema der Abb. 10 dargestellt. Die vertikale, volle Linie gibt uns die Niveaufläche in der Entfernung von der äußeren Fläche der *Cl*-Ionenschicht ${}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/i^+} = 5{\cdot}06$, und mit strichpunktierten Linien, welche die Aufzeichnungen nach den Gegenionen tragen, sind die kritischen Entfernungen ${}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/Li^+}$, ${}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/Na^+} \ldots$ usw. gezeigt. Die Ionengrößen sowie alle Abmessungen der Abb. 9 und 10 sind in einer Vergrößerung von etwa $7 \cdot 10^7$ gezeichnet.

Die Gegenüberstellung der aus Formel (5) berechneten oder aus Abb. 10 graphisch ermittelten Werte mit experimentell gefundenen Koagulationskonzentrationen (Abb. 1) in Tabelle 1 bzw. Abb. 11

Tabelle 1. System *AgCl*; Potentialbestimmendes Ion: Cl^- ($r_{Cl} = 1{\cdot}07$); Temp. 20°.

Gegenion	Ionenradius r_{i^+} in Å	Koagulationskonzentration ${}_{Ko}C_{Cl^-/i^+} \cdot 10^{-2}$ norm. gefunden	berechnet	${}_{Ko}d_{\zeta\, Cl^-/i^+}$ in Å
Li^+	0·78	8·7	8·3	6·62
Na^+	0·98	7·4	7·2	7·02
K^+	1·33	5·7	5·5	7·72
Rb^+	1·49	5·2	5·0	8·04
Cs^+	1·65	4·6	4·4	8·36

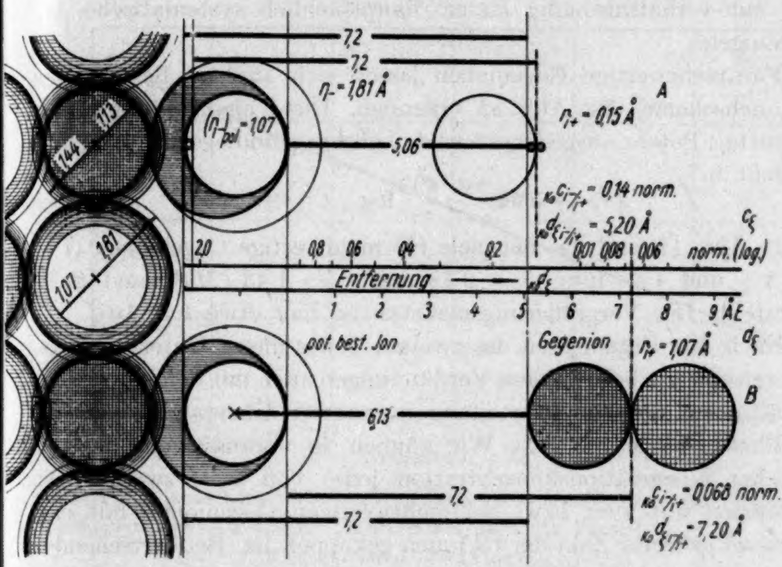


Abb. 9. Schematische Darstellung der räumlichen Verhältnisse bei kritischer ζ-Entfernung und Koagulationskonzentration in Abhängigkeit von der Größe der Gegenionen. *AgCl*-Adsorbens; *Cl* als polarisiertes potentialbestimmendes Ion und die Koagulations- bzw. Stabilitätslagen der Gegenionen (Fall A: $r_i{+} = 0{\cdot}15$ Å und Fall B: $r_i{+} = r_{Cl} = 1{\cdot}07$ Å).

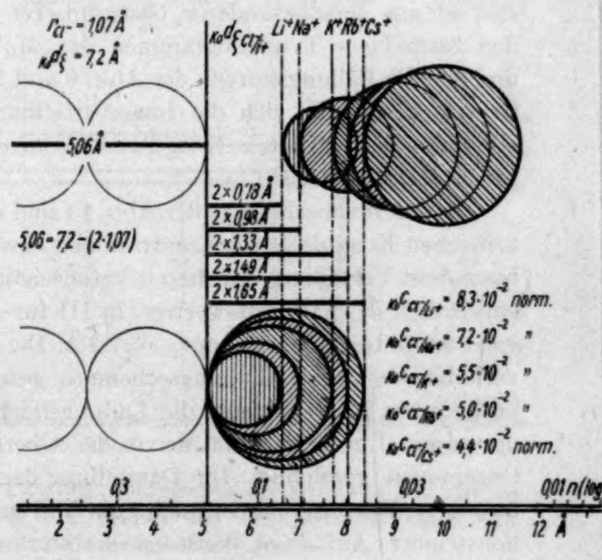


Abb. 10. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der kritischen ζ-Entfernung und der Koagulationskonzentration vom Radius der einwertigen Gegenionen. *AgCl*-Adsorbens; *Cl* als potentialbestimmendes Ion.

zeigt nur verhältnismäßig kleine, hauptsächlich systematische Abweichungen.

Für mehrwertige Gegenionen lassen sich analoge Beziehungen im Ionenschema der Abb. 12 erkennen. Die Valenzbetätigung ist hier mittels Potenz ausgedrückt, so daß unsere grundlegende Formel (5) übergeht in:

$$2\, r_{i^{z+}} + 5{\cdot}06 = -\frac{6{\cdot}13}{z+} \log {}_{K_0}C_{Cl^-/i^{z+}}. \qquad (5\,a)$$

In Abb. 12 sind die Beispiele für mehrwertige Gegenionen (1+, 2+, 3+ und 4+) fürs $r_{i^{z+}} = 0{\cdot}78$ und $r_{i^{z+}} = 1{\cdot}43$ (Mg^{2+} und Ba^{2+}) dargestellt. Der Vergrößerungsmaßstab ist hier etwa $3{\cdot}5 \cdot 10^7$.

Nach den Ergebnissen des zweiten Teiles dieser Untersuchungsreihe müssen wir bei größeren Verdünnungen auch mit den besonderen Verhältnissen der Ionenverteilung in unserer Übergangsschicht an der Phasengrenze rechnen. Wir können so voraussetzen, daß bei kritischer Koagulationskonzentration jedes von z. B. zweiwertigen Gegenionen mit zwei bzw. bei mehrwertigen Gegenionen mit entsprechend größerer Zahl der *Cl*-Ionen gekoppelt ist. Bei herrschenden Verdünnungen aber und damit zusammenhängender Einbaumöglichkeit der Gegenionen in die wachsende Übergangsschicht kann eine relativ zu den *Cl*-Ionen dichtere Gegenionenverteilung auftreten. Damit ist gleich ein positiver Ladungsüberschuß bedingt, welcher erst bei weiterer Verdünnung eine Neutralisation mit *Cl*-Ionen hervorruft. Das ist aus dem besonderen Gang unserer Fällungskurven (z. B. in den 3stündigen Tyndallogrammen der Mg^{2+} und Ba^{2+} der Abb. 2 und den *Th*-Fällungskurven der Abb. 6 und 7) bemerkbar. Aus diesem Grunde kann man sich die Ionenverteilung in unseren Übergangsschichten bei kritischer Koagulationskonzentration auf die Art wie bei Abb. 13 vorstellen.

In den Ionenschemata der Abb. 13 sind die Fällungsminima nebst kritischen Koagulationskonzentrationen bzw. Entfernungen durch die besondere Verteilung der Ionen veranschaulicht, und zwar in I für einwertige, in II für zweiwertige, in III für dreiwertige und in IV für vierwertige Gegenionen von $r_{i^{z+}} = 1{\cdot}2$ Å. Die entsprechenden Ladungsverhältnisse sind in Ladungsschemata gezeigt. Außerdem sind mit punktierten Abgrenzungen die Ladungsflächen, unter Voraussetzung der zweimal größeren Zahl der in der Übergangsschicht eingebauten Gegenionen, gezeichnet. Die Darstellung der Teilchenladungen in den untersten Diagrammen ist auch zum Teil unter dieser Voraussetzung konstruiert. Auf diese Weise ist die starke stabilisierende Wirkung

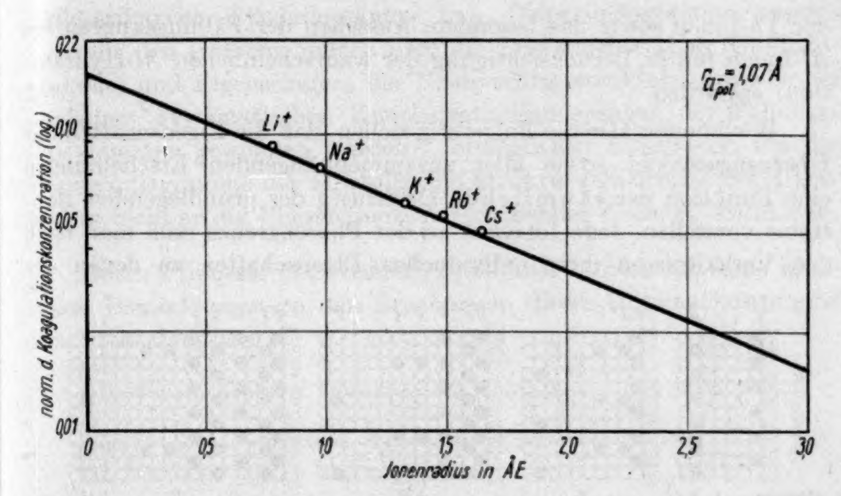


Abb. 11. Zusammenhang zwischen Kogulationskonzentration und dem Radius der Gegenionen. Der ausgezogene Linienverlauf nach der Formel:

$$2\,r_{i^+} + 5{\cdot}06 = -\,6{\cdot}13 \log C_{Cl^-/i^+};$$

die Punkte — der experimentell ermittelten Koagulationskonzentrationen der Abb. 1.

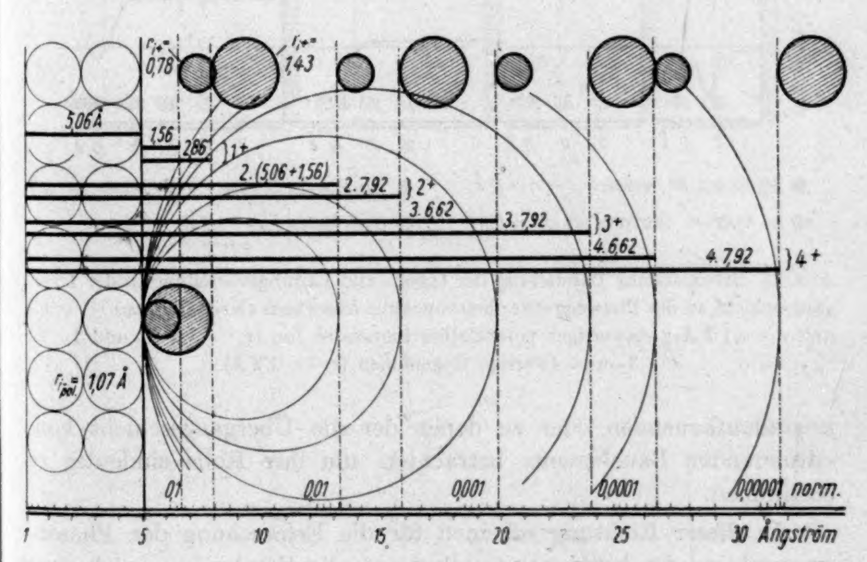


Abb. 12. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der kritischen ζ-Entfernung und Koagulationskonzentration vom Radius und Wertigkeit der Gegenionen. *AgCl*-Adsorbens; *Cl* als potentialbestimmendes Ion.

der *Th*-Ionen sowie das besondere Aussehen der Fällungskurven bei *Al*-Ionen (unter Berücksichtigung der wahrscheinlichen *Al*-Hydratation) erklärlich.

Wir können also die Folgerung ziehen, daß die Eigenschaften der Übergangsschicht sowie aller zusammenhängenden Erscheinungen eine Funktion der räumlichen Ordnung der grundlegenden Bausteine vorstellen. Jede Ionenart an der Phasengrenze muß man nach den Verhältnissen ihrer individuellen Eigenschaften zu denen der

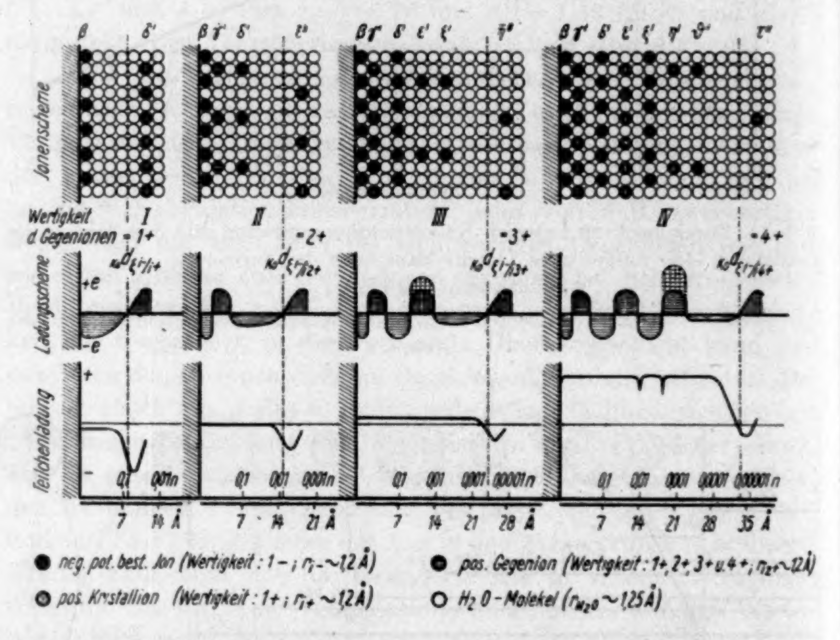


Abb. 13. Schematische Darstellung der Ionen- und Ladungsverteilung in der Übergangsschicht an der Phasengrenze: heteropolares Adsorbens (Kristallionen: $r_{i-} = 1{\cdot}2$ und $r_{i+} = 1{\cdot}2$ Å); einwertiges potentialbestimmendes Ion ($r_{i-} = 1{\cdot}2$ Å) und 1-, 2-, 3- und 4wertige Gegenionen ($r_{i^{z+}} = 1{\cdot}2$ Å).

kristallaufbauenden oder zu denen der die Übergangsschicht konstituierenden Bauelemente betrachten, um ihre Rolle eindeutig zu bestimmen.

In dieser Richtung scheinen für die Erforschung der Phasengrenzgebiete der heteropolaren Systeme alle Ergebnisse, welche mit den Änderungen der elektrokinetischen Entfernungen, d_{ζ}, zusammenhängen, ganz besonders geeignet zu sein. Schon unsere zeitlichen

Fällungskurven, Tyndallogramme bzw. Dispersoidogramme, zusammen mit den Untersuchungen über die Zusammensetzung (Okkludogramme) und Eigenschaften der Niederschlagsstrukturen, welche bei ähnlichen, systematischen Konzentrationsänderungen der Fällungskomponenten gewonnen wurden[1]), ermöglichen uns ebenso wie die Röntgendiagramme der Kristalle, die Strukturverhältnisse der Übergangsschicht an der Phasengrenze in eingehender Weise zu bestimmen.

Herrn Professor MAX SAMEC, Ljubljana, bin ich für seine kritischen Bemerkungen zu den Ergebnissen dieser Untersuchungsreihe besonders dankbar.

---

[1]) B. TEŽAK, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 284; (B) **32** (1936) 46, 52.

Zagreb-Xaver (Kroatien), Physikalisch-Chemisches Institut NZ.

Versuche über die Verdampfung des Kalomels bei niedrigen Temperaturen.

Von

Kurt Neumann.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 42.)

Überblick über bisherige Untersuchungen über die Natur des Kalomeldampfes. Molekulargewichts- und Dampfdruckmessungen mit der Effusionsdrehwaage im Temperaturgebiet 65° bis 100° C. Indirekter Nachweis der Disproportionierung des Dampfes durch thermodynamische Auswertung der Dampfdruckkurve. Angenäherte Bestimmung des sehr kleinen Verdampfungskoeffizienten und seiner Temperaturabhängigkeit.

I. Einleitung.

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ist das Kristallgitter des Mercurochlorids aus wohldefinierten Doppelmolekülen *Cl—Hg—Hg—Cl* zusammengesetzt[1]). Die überaus große Leitfähigkeit der Substanz in geschmolzenem Zustand[2]) sowie ihr Diamagnetismus[3]) machen es wahrscheinlich, daß es sich um ein vorwiegend heteropolares Gitter aus Hg_2^{2+}- und Cl^--Ionen handelt. Die Bindung zwischen den beiden *Hg*-Atomen bleibt nach den Versuchen von Ogg[4]) auch in den wässerigen Lösungen der Mercurosalze erhalten.

Demgegenüber ergaben die nach den verschiedensten Methoden von zahlreichen Forschern[5]) ausgeführten Dampfdichtebestimmungen zwischen 375° und etwa 500° C für das Molekulargewicht des Dampfes mit großer Genauigkeit den Wert 236 entsprechend der einfachen Formel *HgCl*. Die einzige Ausnahme bildet eine Angabe von H. B. Baker[6]), der nach intensiver Trocknung der Substanz über Phosphorpentoxyd eine Dampfdichte bei 445° entsprechend Hg_2Cl_2 findet.

---

[1]) E. Hylleraas, Physik. Z. **26** (1925) 811. [2]) W. Klemm und W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **152** (1926) 225. [3]) W. Klemm, Magnetochemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1936. S. 179. [4]) A. Ogg, Z. physik. Chem. **27** (1898) 285. [5]) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **29** (1833) 193. Deville und Troost, C. R. Acad. Sci. Paris **45** (1857) 821. R. Rieth, Ber. dtsch. chem. Ges. **3** (1870) 666. W. Harris und V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **27** (1894) 1482. [6]) H. B. Baker, J. chem. Soc. London **77** (1900) 646.

Seine Ergebnisse konnten aber trotz größter Bemühungen von Gucker und Munch[1]) nicht reproduziert werden, die auch nach mehrfachem Umsublimieren der Kristalle im Hochvakuum das einfache Molekulargewicht 236 erhielten.

Auf Grund der Beobachtung, daß ein in den Dampf gebrachtes Goldblech amalgamiert wird, wurde schon frühzeitig der Schluß gezogen, daß der Dampf bei höheren Temperaturen teilweise in *Hg* und $HgCl_2$ zerfallen ist. Diese Annahme wurde später von A. Smith und A. W. C. Menzies[2]) mit Hilfe von Totaldruckmessungen über einem Gemisch von Quecksilber und Kalomel zwischen 360° und 400° C einer quantitativen Prüfung unterzogen. Die zu erwartende Druckerniedrigung gegenüber der Summe der Dampfdrucke der reinen Substanzen ergab sich hierbei sogar größer, als einer vollständigen Dissoziation des Kalomels entsprechen würde, was auf eine Dampfdruckerniedrigung des Quecksilbers infolge Auflösung von Kalomel zurückgeführt werden konnte. Unter der Annahme, daß der Molekularzustand des in Quecksilber gelösten Kalomels der einfachen Formel *HgCl* entspricht, ergibt sich dann gute Übereinstimmung mit der Annahme einer vollständigen Disproportionierung des Dampfes.

In letzter Zeit wurden diese Untersuchungen von F. T. Gucker jr. und R. H. Munch[1]) durch optische Bestimmung des Quecksilberpartialdruckes in gesättigtem Kalomeldampf nach tieferen Temperaturen hin ergänzt. Durch Vergleich dieser Partialdrucke (Spalte 2 der Tabelle 1) mit den vorliegenden Dampfdruckmessungen von Smith, Menzies und Calvert[3]) sowie Stelzner und Niederschulte[4]) (Spalte 3) erhalten sie für den Zerfallsgrad $\alpha = 2\, p_{Hg}/P_{Hg_2Cl_2}$ die in der 5. Spalte aufgeführten Zahlen (über die Herkunft der gestrichenen Werte vgl. weiter unten).

Der Mittelwert von α entspricht zwar gut einer vollständigen Disproportionierung, doch ist in den Einzelwerten ein deutlicher Gang mit der Temperatur erkennbar. Bei Versuchen mit besonders sorgfältig getrocknetem Kalomel im Hochvakuum konnten die Verfasser gar erst oberhalb 250° merkliche Mengen von Quecksilber im Dampf feststellen. Dies könnte für die Realität des Trocknungseffektes von

---

[1]) F. T. Gucker jr. und R. H. Munch, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1275.
[2]) A. Smith und A. W. C. Menzies, J. Amer. chem. Soc. **32** (1910) 1541. [3]) Smith und Menzies, loc. cit. A. Smith und Calvert, J. Amer. Chem. Soc. **38** (1916) 801.
[4]) Stelzner und Niederschulte, Ber. dtsch. physik. Ges. **3** (1905) 159.

Tabelle 1. *Hg*-Partialdruck und Sättigungsdruck über Hg_2Cl_2.

$t°$ C	p_{Hg} mm	$P_{Hg_2Cl_2}$ mm	$P'_{Hg_2Cl_2}$ mm	α	α'
120	0·007	0·011	0·0130	1·28	1·08
130	0·013	0·022	0·0249	1·18	1·04
140	0·027	0·045	0·0464	1·20	1·16
150	0·048	0·083	0·084	1·16	1·15
160	0·083	0·15	0·147	1·10	1·12
170	0·119	0·25	0·252	0·96	0·94
180	0·144	0·43	0·421	0·66	0·68
			Mittel	1·09	1·02

BAKER[1]) sprechen, zu dem allerdings die eingangs erwähnten Molekulargewichtsmessungen derselben Autoren wieder im Widerspruch stehen. Leider haben sie bei den Versuchen mit der getrockneten Substanz auch bei den Temperaturen über 250° keine quantitativen Messungen gemacht.

Im Verlauf vorliegender Untersuchungen ist endlich noch eine Notiz von P. W. SELWOOD und R. PRECKEL[2]) erschienen, nach welcher auch der Kalomeldampf diamagnetisch ist und infolgedessen nicht aus *HgCl*-Molekülen bestehen kann. In dem zur Zeit allein zugänglichen Zentralblattreferat ist die Versuchstemperatur nicht angegeben; da die Messungen jedoch nach der GOUY-Methode erfolgten, dürften sie wahrscheinlich in der Nähe des Sublimationspunktes bei etwa 1 Atm. Druck ausgeführt worden sein[3]).

Mit Hilfe der Drehwaagenmethode[4]) ist es nun möglich, Molekulargewichtsmessungen an Dämpfen bei sehr niedrigen Drucken auszuführen, außerdem erlaubt sie auch eine Neubestimmung der in die Auswertung der Messungen von GUCKER und MUNCH eingehenden Dampfdrucke bei tiefen Temperaturen.

II. Molekulargewichtsmessungen.

Wegen der besonders im Licht eintretenden Zersetzung des Mercurochlorids sind die meisten Handelsprodukte durch Sublimat verunreinigt. Die Substanz wurde daher für die Versuche jedesmal

[1]) H. B. BAKER, loc. cit. [2]) P. W. SELWOOD und R. PRECKEL, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 3055. [3]) Zusatz bei der Korrektur: In der inzwischen erhaltenen Originalarbeit wird ausdrücklich betont, daß eine Entscheidung über den Molekularzustand des Dampfes unterhalb 250° C nach dieser Methode nicht möglich ist. [4]) Vgl. etwa M. VOLMER, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 863. K. NEUMANN und E. VÖLKER, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 33.

frisch zubereitet, und zwar durch Fällung von Mercuronitrat (Kahlbaum „zur Analyse“) mit überschüssiger konzentrierter Natriumchloridlösung. Der Niederschlag wurde im Dunkeln solange mit destilliertem Wasser dekantiert, bis die darüberstehende Flüssigkeit bei Zusatz von Silbernitrat nur eine schwache Trübung zeigte, dann scharf abgesaugt und, ebenfalls unter Lichtabschluß, im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur getrocknet. Die erhaltenen sehr kleinen Kriställchen von etwa 2 bis $3 \cdot 10^{-4}$ mm mittlerer Ausdehnung waren völlig farblos.

Nach dem Einbringen in die Molekulargewichtsapparatur wurde die Substanz vor dem Beginn der Messungen noch mehrere Stunden auf etwa 100° C im Hochvakuum weiter getrocknet. Durch Verdunkelung des Zimmers und Verwendung eines dunklen Thermostatenöls befand sich die Substanz auch während der Messungen praktisch unter vollständigem Lichtabschluß. Bezüglich der Einzelheiten der Apparatur wird auf die früheren Arbeiten des Verfassers verwiesen[1]).

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen bei 92° bis 98° C und einem Dampfdruck von etwa 2 bis $3 \cdot 10^{-3}$ mm zeigt Tabelle 2. Die Messungen wurden zusammen mit Dr. E. Lichtenberg ausgeführt.

Tabelle 2. Molekulargewicht des Kalomeldampfes.

t° C	$M_{gef.}$	$\frac{M_{gef.}}{236{\cdot}1}$
91·5	244	1·03
91·5	243	1·03
91·5	245	1·04
91·6	259	1·10
91·7	246	1·04
92·2	220	0·93
92·2	237	1·00
92·5	214	0·91
98·2	215	0·91
98·4	237	1·00
98·4	229	0·97
98·5	229	0·97
	Mittel: 236	1·00

Bis auf einige etwas stärker herausfallende Werte liegen die Abweichungen von $M_{HgCl} = 236{\cdot}1$ innerhalb der Fehlergrenze (3 bis 5%) der Methode. Hiernach sind auch unterhalb 100° praktisch keine Doppelmoleküle im Kalomeldampf vorhanden.

[1]) K. Neumann, loc. cit.

Die Frage, ob dieser aus *HgCl*-Molekülen oder einem Gemisch von *Hg* und $HgCl_2$ besteht, läßt sich durch die üblichen statischen Dampfdichtebestimmungsmethoden natürlich nicht entscheiden. Nach der Drehwaagenmethode sollte dies jedoch grundsätzlich möglich sein. Zum Verständnis sei das Prinzip der Methode kurz wiederholt: Die feste oder flüssige Substanz wird in ein kleines und dünnwandiges, hantelförmiges Gefäß eingefüllt, deren Kugeln in der Art eines Segnerschen Wasserrades mit je einem seitlichen Loch versehen sind. Dieses Verdampfungsgefäß wird an einem dünnen Torsionsfaden befestigt und das Ganze an einer Mikrowaage aufgehängt. Nach dem Evakuieren des umgebenden Behälters wird einerseits die durch den Rückstoß des austretenden Dampfes hervorgerufene Drehung des Verdampfungsgefäßes und andererseits der in einer bestimmten Zeit eintretende Gewichtsverlust bestimmt. Die von einer einheitlich verdampfenden Substanz vom Molekulargewicht M und dem Dampfdruck p in der Zeiteinheit ins Vakuum austretende Molzahl ist dann gleich der gaskinetischen Stoßzahl auf die Summe der Lochquerschnitte q, vorausgesetzt, daß die freie Weglänge des Dampfes groß gegen die Dimensionen der Öffnungen ist:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} \cdot q, \quad \text{bzw.} \quad \frac{dG}{dt} = \frac{M \cdot dn}{dt} = \frac{p \cdot q}{\sqrt{2\pi RT}} \sqrt{M}. \tag{1}$$

Aus dem Ablenkungswinkel der Drehwaage erhält man das Produkt $p \cdot q$, die zeitliche Gewichtsabnahme dG/dt wird gleichzeitig an der Mikrowaage bestimmt.

In dem Fall, daß die Substanz beim Verdampfen in zwei Molekülsorten A und B zerfällt, gelten die Gleichungen (1) für jede Molekelart einzeln:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{p_A \cdot q}{\sqrt{2\pi RTM_A}}; \quad \frac{dn_B}{dt} = \frac{p_B \cdot q}{\sqrt{2\pi RTM_B}}, \tag{2}$$

wenn M_A und M_B die Molekulargewichte, p_A und p_B die Partialdrucke der Komponenten darstellen. Die verschiedene Effusionsgeschwindigkeit hat zunächst eine Anreicherung des schwereren Bestandteils im Verdampfungsgefäß zur Folge, bis im stationären Zustand

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} \tag{3}$$

wird. Für die im ungestörten Gleichgewicht gleich großen Partialdrucke gilt daher jetzt

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{\sqrt{M_A}}{\sqrt{M_B}}. \tag{4}$$

(Die Größe der Austrittsöffnungen ist, wie ersichtlich, ohne Belang; sie bestimmt lediglich die Einstellungsgeschwindigkeit des stationären Zustandes.)

Im Fall vollständiger Dissoziation des Dampfes ist dann der mit der Drehwaage gemessene Totaldruck

$$P' = p_A + p_B = p_A\left(1 + \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}\right) = p_B\left(1 + \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}\right), \qquad (5)$$

und für die sekundliche Gewichtsabnahme erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung (2), (3), (4) und (5)

$$\left.\begin{aligned} \frac{dG}{dt} = \frac{M_A \cdot dn_A}{dt} + \frac{M_B \cdot dn_B}{dt} &= \frac{q}{\sqrt{2\pi RT}}\left[p_A\sqrt{M_A} + p_B\sqrt{M_B}\right] \\ &= \frac{P' \cdot q}{\sqrt{2\pi RT}} \frac{M_A + M_B}{\sqrt{M_A} + \sqrt{M_B}} \end{aligned}\right\}. \qquad (6)$$

Für das nach der ursprünglichen Gleichung (1) ausgerechnete Bruttomolekulargewicht M' gilt also

$$M' = \left(\frac{M_A + M_B}{\sqrt{M_A} + \sqrt{M_B}}\right)^2 = \frac{M_A + M_B}{2}\left[1 + \left(\frac{\sqrt{\frac{M_A}{M_B}} - 1}{\sqrt{\frac{M_A}{M_B}} + 1}\right)^2\right] = \bar{M}(1 + \delta). \qquad (7)$$

Ist $M_A \neq M_B$, müssen also die ohne Berücksichtigung der Dissoziation ausgerechneten scheinbaren Molekulargewichte über dem arithmetischen Mittelwert liegen. Leider ist der Effekt bei nicht allzu großer Verschiedenheit der beiden Molekulargewichte sehr klein:

$\frac{M_A}{M_B}$	= 1	1·1	1·2	1·4	1·6	1·8	2
δ	= 0	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$

Im vorliegenden Fall mit $M_{HgCl_2}/M_{Hg} = 1{\cdot}35$ liegt die maximal zu erwartende Abweichung bei vollständiger Dissoziation, $\delta = 0{\cdot}56 \cdot 10^{-2}$, weit innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

III. Dampfdruckmessungen.

Wie im vorstehenden gezeigt wurde, sind die bei vollständiger Disproportionierung des Dampfes im Verdampfungsgefäß sich einstellenden Partialdrucke verschieden groß. Die hierdurch verursachte Abweichung des mit der Drehwaage gemessenen Totaldruckes von dem wahren Gleichgewichtsdruck erhält man durch folgende Überlegung:

Innerhalb des Verdampfungsgefäßes bleibt trotz der durch die Effusion hervorgerufenen Verschiebung der Partialdrucke das Massen-

wirkungsgesetz erhalten, wenigstens solange die Öffnungen klein gegen die Oberfläche der verdampfenden Substanz sind. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (4) und (5) gilt daher

$$K_p = p_{Hg} \cdot p_{HgCl_2} = \frac{\sqrt{\frac{M_A}{M_B}}}{\left(1 + \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}\right)^2} \cdot P'^2. \tag{8}$$

Im ungestörten Gleichgewicht ist

$$p_{Hg} = p_{HgCl_2} = \frac{P}{2} = \sqrt{K_p}. \tag{9}$$

Für den wahren Gleichgewichts-Totaldruck ergibt sich daher

$$P = 2\sqrt{K_p} = \frac{2\sqrt[4]{\frac{M_A}{M_B}}}{1 + \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}} \cdot P'. \tag{10}$$

Mit $M_{HgCl_2}/M_{Hg} = 1{\cdot}35$ wird

$$P = 0{\cdot}997\, P'. \tag{11}$$

Auch hier wird also wie bei dem Molekulargewicht die Störung im Endeffekt praktisch vollständig herauskompensiert.

Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen sind in der Tabelle 3 aufgetragen. Über die Einzelheiten der Methode wird auf die früheren Arbeiten des Verfassers verwiesen[1]). Die in der 2. Spalte aufgeführten Drucke sind nach Gleichung (11) korrigiert; hauptsächlich infolge

Tabelle 3. Sättigungsdrucke des Kalomels zwischen 66° und 99° C.

t° C	$P_{beob.} \cdot 10^4$ mm Hg	$P_{ber.} \cdot 10^4$ mm Hg	$\frac{\Delta P}{P_{ber.}} \cdot 10^2$
65·9	1·841	1·881	−2·2
68·85	2·421	2·455	−1·4
71·85	3·197	3·201	−0·1
75·8	4·541	4·514	+0·6
79·45	6·161	6·155	+0·1
82·85	8·171	8·166	+0·1
85·8	10·35	10·38	−0·3
86·85	11·30	11·30	0·0
86·9	11·47	11·35	+1·0
89·95	14·56	14·49	+0·5
92·95	18·32	18·33	0·0
96·0	23·03	23·19	−0·7
99·0	29·15	29·11	+0·1

[1]) Vgl. insbesondere K. Neumann und E. Lichtenberg, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 89.

der mit 0·2° anzusetzenden Unsicherheit in der Temperaturmessung muß jedoch bei den Absolutwerten mit einem systematischen Fehler von etwa 2 bis 3% gerechnet werden. Entsprechend der bedeutend höheren Relativgenauigkeit der Meßwerte untereinander sind sie in der Tabelle mit drei Dezimalstellen angegeben.

Zur formelmäßigen Darstellung der gemessenen Drucke möge zunächst vollständiger Zerfall des Dampfes in Hg und $HgCl_2$ angenommen werden. Die Dampfdrucke sind dann als Totaldrucke des heterogenen Gleichgewichts

$$Hg_2Cl_2\,(s) \rightleftarrows Hg\,(g) + HgCl_2\,(g) \tag{12}$$

zu interpretieren. Es gilt also

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{2\, d \ln P}{dT} = \frac{\Delta W}{RT^2}, \tag{13}$$

wenn ΔW die Wärmetönung der Reaktion (12) bedeutet. Ferner ist

$$\frac{d\Delta W}{dT} = c_{p_{HgCl_2(g)}} + c_{p_{Hg(g)}} - c_{p_{Hg_2Cl_2(s)}} = \Delta c_p. \tag{14}$$

In dem etwa 30° betragenden Temperaturintervall der Messungen können wir die Molwärmen mit ausreichender Genauigkeit als konstant ansetzen; als Zahlenwerte wählen wir die für die mittlere Versuchstemperatur 84° C gültigen. Die Interpolation der in den Landolt-Börnstein-Tabellen[1]) angegebenen Daten ergibt

$$\bar{c}_{p_{Hg_2Cl_2(s)}} = 25{\cdot}6 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}.$$

Für $HgCl_2\,(g)$ liegen keine Messungen der Molwärmen im betreffenden Temperaturgebiet vor; sie wurden daher aus den Grundschwingungen des Moleküls[2]) in der üblichen Weise berechnet. Man erhält für den Schwingungsanteil

$$\bar{c}_{s_{HgCl_2}} = 7{\cdot}2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$$

und
$$\bar{c}_{p_{HgCl_2(g)}} = 7/2\, R + \bar{c}_s = 14{\cdot}2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$$

(das Molekül ist gestreckt). Mit $c_{p_{Hg(g)}} = 5/2\, R$ resultiert dann

$$\Delta \bar{c}_p = -6{\cdot}4 \text{ cal/Grad},$$

so daß die Reaktionswärme in der Form

$$\Delta W = \Delta W_0' - 6{\cdot}4 \cdot T \tag{15}$$

angesetzt werden kann. Durch Integration der Gleichung (13) unter

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. II, 1247.
[2]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. III, 2356.

Berücksichtigung von (9) erhalten wir schließlich als Interpolationsformel den Ausdruck

$$\ln P = -\frac{\Delta W_0'}{2RT} + \frac{\Delta \bar{c}_p}{2R} \cdot \ln T + \text{const}$$

oder nach Einsetzen der Zahlenwerte

$$\log (P \cdot T^{1\cdot 6}) = -\frac{A}{T} + B, \tag{16}$$

mit

$$A = \frac{\Delta W_0'}{2 \cdot 4\cdot 573}. \tag{17}$$

Aus den gemessenen Totaldrucken der Tabelle 3 ergibt sich nach der Methode der kleinsten Quadrate[1])

$$A = 4784 \pm 25,$$
$$B = 14\cdot 43 \pm 0\cdot 01 \quad (P \text{ in mm } Hg).$$

Die nach Gleichung (16) mit diesen Zahlen berechneten Drucke sind in der 3. Spalte der Tabelle 3 den direkt beobachteten gegenübergestellt, die prozentualen Abweichungen stehen in der 4. Spalte.

---

[1]) Hierbei wurde der unterschiedlichen Genauigkeit der einzelnen Meßpunkte durch Einführung von Gewichten Rechnung getragen. Zu jedem Meßwert gehört je eine Ablesung von Temperatur T und Ablenkungswinkel β der Drehwaage. Beides erfolgt durch Fernrohr aus etwa 1 m Entfernung. Die Temperatur kann während der Messung auf $\delta T \approx 0\cdot 02°$ konstant gehalten werden. Die Spiegelablesung für die Drehwaage ist auf Bruchteile eines Millimeters genau, doch ist eine Nullpunktsunsicherheit von etwa $\delta\beta \approx 1$ mm (auf der 1 m entfernten Skala) in Rechnung zu setzen. Die durch δT und $\delta\beta$ verursachten relativen Unsicherheiten im Beobachtungsergebnis betragen

$$\frac{\delta P}{P} = \frac{L}{RT^2} \cdot \delta T,$$

worin die molare „Verdampfungswärme" L gleich $\Delta W/2 \approx 21000$ cal/Mol zu setzen ist, bzw.

$$\frac{\delta P}{P} = \frac{\delta\beta}{\beta}$$

(also umgekehrt proportional dem Ausschlag!).

Das Verhältnis der Gewichte zweier Meßpunkte beträgt daher

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{\frac{L}{RT_1^2} \cdot \delta T + \frac{\delta\beta}{\beta_1}}{\frac{L}{RT_2^2} \cdot \delta T + \frac{\delta\beta}{\beta_2}}.$$

Wenn für den größten Meßwert der Serie das Gewicht willkürlich gleich 1 gesetzt wird, können aus dieser Gleichung die Gewichte der übrigen Messungen berechnet werden. Für den kleinsten $P_{\text{beob.}}$-Wert bei 65·9° in der Tabelle 3 ergibt sich z. B. $g = 0\cdot 3$. Über die weitere Durchführung der Kleinsten-Quadrate-Rechnung vgl. etwa I. Christiansen, Z. physik. Chem. (A) **189** (1941) 126.

Die beiden ersten, stärker herausfallenden Werte wurden bei der Ermittlung der Konstanten nicht berücksichtigt.

Durch Extrapolation dieser Dampfdruckgleichung auf die Meßtemperaturen von MUNCH und GUCKER[1]) ergeben sich die in der Tabelle 1 mit $P'_{Hg_2Cl_2}$ bezeichneten Zahlen. Bis auf die beiden tiefsten Werte ist die Übereinstimmung mit den früheren Dampfdruckmessungen in der davorstehenden Spalte ausgezeichnet. (In der Originalabhandlung von MUNCH und GUCKER ist der Totaldruck für 180° zwar mit 0·45 mm angegeben, dies ist aber offenbar ein Druckfehler, wie der Vergleich mit dem zugehörigen α-Wert zeigt.) Jedoch zeigen die neuberechneten Zerfallsgrade α' jetzt keinen einseitigen Gang mehr, und ihr Mittelwert liegt innerhalb der Fehlergrenzen genau bei 1.

IV. Die thermodynamischen Standardwerte und die chemische Natur des Kalomeldampfes.

Unabhängig von den Untersuchungen jener Autoren kann die Frage nach der Zusammensetzung des Dampfes unter Benutzung der gemessenen Totaldrucke auf rein thermodynamischem Wege entschieden werden, indem man die hieraus berechneten Reaktionswärme ΔW und Reaktionsarbeit ΔG mit den Bildungswärmen und Bildungsarbeiten der zur Diskussion stehenden Reaktionsteilnehmer vergleicht.

Unter Zugrundelegen des Reaktionsverlaufes

$$Hg_2Cl_2\,(s) = Hg\,(g) + HgCl_2\,(g) - \Delta W$$

erhält man aus der Dampfdruckkurve nach Gleichung (15) und (17)

$$\Delta W = 2 \cdot 4{\cdot}573\,A - 6{\cdot}4\,T = 43750 - 6{\cdot}4\,T. \tag{18}$$

Die Gleichung gilt zunächst nur im Temperaturbereich der Messungen zwischen 65° und 100° C, doch kann man sie wegen der geringen Temperaturabhängigkeit von ΔW unbedenklich auf 25° C bzw. $T = 298{\cdot}2$ extrapolieren:

$$\Delta W_{298 \cdot 2} = 41\,840 \pm 250 \text{ cal.} \tag{18a}$$

Leider variieren die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Bildungswärmen der Quecksilbersalze ziemlich stark; einige Daten sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die in der 2. Spalte stehenden Zahlen sind aus den „Crit. Tables“[2]) entnommen, während

[1]) MUNCH und GUCKER, loc. cit. [2]) Int. Crit. Tabl. V (1929) 186; VII (1930) 259.

der Verfasser die in der 3. Spalte aufgeführten einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. W. A. Roth verdankt. Die angegebene Verdampfungswärme des Quecksilbers entstammt eigenen Dampfdruckmessungen des Verfassers und dürfte auf ±70 cal genau sein[1]).

Tabelle 4. Standardbildungswärmen und Wärmetönung für die Reaktion $Hg_2Cl_2\,(s) = HgCl_2\,(g) + Hg\,(g) - \Delta W$.

Substanz	Bildungswärme bei 298·2° K in cal/Mol	
$Hg_2Cl_2\,(s)$	−63030[2])	−62920
$HgCl_2\,(g)$	−36660	−33300
$Hg\,(g)$	+14690	+14700
	$\Delta W = +41060$;	$\Delta W = +44320$

In den „Crit. Tabl." ist noch als „private Mitteilung" von Randall der Wert

$$\Delta W_{298\cdot 2} = 41\,350 \text{ cal}$$

aufgeführt, der dem aus den Dampfdrucken errechneten am nächsten kommt.

Andererseits hat H. Sponer[3]) die Verdampfungswärme des Kalomels in $HgCl$-Moleküle aus bandenspektroskopischen Messungen an $HgCl_2$-Dampf berechnet, in dem bei höheren Temperaturen auch $HgCl$-Moleküle auftreten. Aus den betreffenden Spektren erhält Sponer für die atomaren Bildungswärmen der beiden Moleküle folgende Werte:

$$Hg\,(g) + Cl = HgCl\,(g) + 32\,000 \text{ cal},$$
$$Hg\,(g) + 2\,Cl = HgCl_2\,(g) + 104\,500 \text{ cal}.$$

Hieraus folgt zunächst

$$2\,HgCl\,(g) = HgCl_2\,(g) + Hg\,(g) + 40\,500 \text{ cal}, \tag{19}$$

und mit (Tabelle 4)

$$Hg_2Cl_2\,(s) = HgCl_2\,(g) + Hg\,(g) - 41\,000 \text{ cal (bzw. } -44\,000 \text{ cal)} \tag{20}$$

ergibt sich

$$Hg_2Cl_2\,(s) = 2\,HgCl\,(g) - 81\,500 \text{ cal (bzw. } -84\,500 \text{ cal)}. \tag{21}$$

(Sponer rechnet bei der Reaktion (20) mit einer Wärmetönung von −45500 cal und erhält dementsprechend für die Verdampfungswärme in der Gleichung (21) den Wert −86000 cal.)

---

[1]) K. Neumann und E. Völker, loc. cit. [2]) Umgerechnet aus der Angabe in k-Joules in Int. Crit. Tabl. V (1929), 186. [3]) H. Sponer, Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 425.

Die Rechnung ist zwar nicht ganz korrekt, da sich die atomaren Bildungswärmen auf $T = 0$ beziehen, während die thermochemische Gleichung (20) für $T = 298°$ K gilt. Die anzubringende Korrektur ist aber sicher kleiner als 2000 cal. Demgegenüber würde bei einer thermodynamischen Auswertung der gemessenen Totaldrucke der Tabelle 3 unter der Annahme einer normalen Verdampfung des Kalomels in *HgCl*-Moleküle für die (doppelte!) „Verdampfungswärme" näherungsweise derselbe Wert wie in Gleichung (18a) herauskommen, also kaum die Hälfte der nach SPONER berechneten Zahl!

Für die Standard-Reaktionsarbeit $\Delta G_{298\cdot 2}$ erhalten wir unter Berücksichtigung der Gleichung (9)

$$\Delta G = RT \ln K_p = RT \cdot \ln \frac{P^2}{4}.$$

Der Totaldruck bei 298·2° K errechnet sich nach Gleichung (16) zu

$$P_{298\cdot 2} = 2{\cdot}68 \cdot 10^{-6} \text{ mm } Hg = 3{\cdot}53 \cdot 10^{-9} \text{ atm}.$$

Damit folgt: $K_{p\,298\cdot 2} = 3{\cdot}12 \cdot 10^{-18}$ atm^2

und $$\Delta G_{298\cdot 2} = 23\,900 \pm 500 \text{ cal/Mol } Hg_2Cl_2. \quad (22)$$

Für die Bildungsarbeiten der Reaktionsteilnehmer konnten nur einige von RANDALL ohne Quellenangabe mitgeteilte Zahlen aufgefunden werden[1]). Weitere Werte kann man nach der Gleichung

$$\Delta G = \Delta W - T \cdot \Delta S \quad (23)$$

aus der Wärmetönung und den Entropien der Reaktionsteilnehmer erhalten. Eine Auswahl dieser Daten ist in Tabelle 5 (S. 296) zusammengestellt.

Aus den beiden ΔS-Werten der Tabelle und der Reaktionswärme $\Delta W_{298\cdot 2} = 41\,840 \pm 250$ cal (Gleichung (18a)) erhält man nach Gleichung (23) die Reaktionsarbeiten

$$\Delta G_{298\cdot 2} = 23\,600 \text{ bzw. } 24\,500 \text{ cal}.$$

Die Abweichung dieser Werte von den aus den Totaldruckmessungen unter der Annahme vollständiger Disproportionierung des Kalomeldampfes errechneten liegt durchaus innerhalb der Fehlergrenzen. Das Ergebnis dürfte darüber hinaus sogar als Stütze für die Richtigkeit des in den LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen als „unsicher" aufgeführten Entropiewertes für $HgCl_2$ (s)[2]) betrachtet werden können. Aus den experimentell gefundenen Reaktionsdaten (Gleichung (18a)

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. III, 2839.

[2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. II, 1607 (Vermerk „unsicher").

Tabelle 5. Standardbildungsarbeiten und -entropien für die Reaktion $Hg_2Cl_2 (s) = HgCl_2 (g) + Hg (g) - (\Delta G$ bzw. $\Delta S)$.

Substanz	Bildungsarbeit (cal)		Standardentropie (cal/Grad)	
$HgCl_2 (s)$		− 43550[1]	29·8[4]	
$HgCl_2 (g)$	− 34350[2]	− 34570[3]	66·0[5]	62·2[6]
$Hg (g)$		+ 7630[1]	41·8[7]	
$Hg_2Cl_2 (s)$		− 50330[1]	46·8[8]	45·6[8]
ΔG bzw. ΔS	23600	23400	61·0	58·2

und (22)) und den Entropiewerten in der vorletzten Spalte der Tabelle 5 erhält man

$$S_{HgCl_2(s)} = 29{\cdot}0 \text{ cal/Grad} \quad (T = 298{\cdot}2^\circ \text{ K}).$$

Somit zeigt auch die thermodynamische Auswertung der Totaldruckmessungen eindeutig, daß der Dampf über dem festen Kalomel auch unterhalb 100° C zum mindesten im Gleichgewichtszustand vollständig in Hg und $HgCl_2$ zerfallen ist.

Die widersprechenden Ergebnisse von Baker[9]) und das Verschwinden der Hg-Absorptionslinie unterhalb 250° im Dampf der extrem getrockneten Substanz[10]) hängen vermutlich mit der sehr geringen Verdampfungsgeschwindigkeit der Substanz zusammen, über die im folgenden Abschnitt kurz berichtet werden soll.

V. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Kalomels.

Die genaue Untersuchung dieser Erscheinung muß zwar aus äußeren Gründen auf später verschoben werden, in Hinblick auf die während der Niederschrift dieser Arbeit erschienene Veröffentlichung

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. III, 2839. [2]) Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. III, 2839 ($HgCl_2(s)$), und den Dampfdruckmessungen von Z. Shibata und K. Niwa, J. Sci. Hokkaido Imp. Univ. III, **2** (1938) 183, berechnet. [3]) Crit. Tabl. VII (1930) 259. [4]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. II, 1607 (Vermerk „unsicher"). [5]) Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. II, 1607, und den Dampfdruckmessungen von Z. Shibata und K. Niwa, J. Sci. Hokkaido Imp. Univ. III, **2** (1938) 183, berechnet. [6]) Z. Shibata und K. Niwa, J. Sci. Hokkaido Imp. Univ. III, **2** (1938) 183. [7]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. III, 2852. [8]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. III, 2858. [9]) H. B. Baker, J. chem. Soc. London **77** (1900) 646. [10]) Gucker jr. und Munch, loc. cit.

von H. SPINGLER[1]) über die Verdampfungsgeschwindigkeit des Ammoniumchlorids sollen aber die bisher gemachten vorläufigen Beobachtungen kurz dargestellt werden, da eine weitgehende Parallelität im Verhalten der beiden Substanzen vorzuliegen scheint.

Vor den drei letzten in der Tabelle 2 aufgeführten Molekulargewichtsbestimmungen wurde das Präparat zwecks weiterer Reinigung noch aus heißer Mercuronitratlösung umkristallisiert. Dabei kristallisierte die Substanz in dünnen tetragonalen Blättchen von

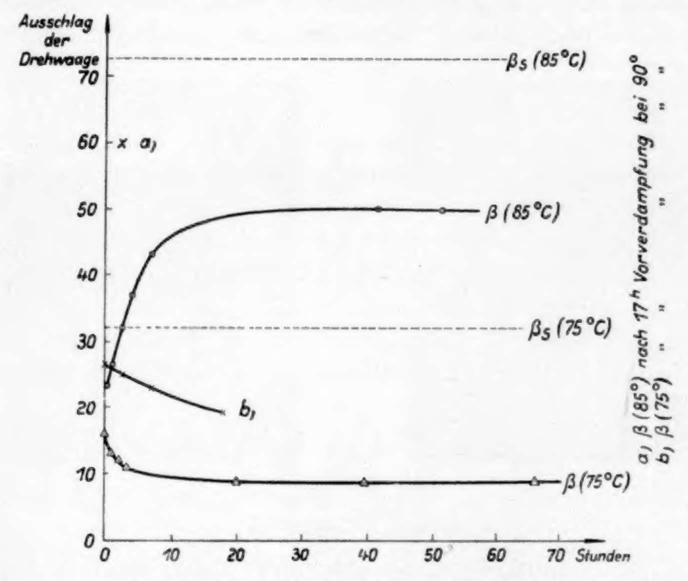


Abb. 1. Verdampfungsgeschwindigkeit des Kalomels.

etwa 0·5 mm Kantenlänge und 0·007 mm Dicke aus. Während die damit erhaltenen Molekulargewichte nicht von den vorhergehenden abwichen, waren die Ablenkungswinkel der Drehwaage viel kleiner und außerdem zeitlich inkonstant. Dies bedeutet, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit der Kristalle nicht mehr ausreichte, um den Sättigungsdruck im Gefäß aufrechtzuerhalten.

Nachdem durch vergleichende DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen festgestellt worden war, daß es sich hierbei nicht um eine andere Kristallmodifikation handelte, wurde die Verdampfung in zwei Dauerversuchen von etwa 50 Stunden bei 75° bzw. 85° C verfolgt. In

[1]) H. SPINGLER, Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 90.

Abb. 1 ist als Ordinate die Ablenkung der Drehwaage und als Abszisse die Verdampfungsdauer in Stunden aufgetragen. Die gestrichelten Parallelen zur Zeitachse geben die dem Sättigungsdruck entsprechenden Ausschläge an, wie sie mit dem nicht umkristallisierten Präparat erhalten wurden. Man ersieht einen ausgesprochenen Einfluß der Versuchstemperatur auf die Gestalt der Kurven. Während die Verdampfungsgeschwindigkeit bei 75° C erst rasch, dann immer langsamer abfällt, verhält sie sich bei derselben Probe und 10° höherer Temperatur gerade entgegengesetzt. Durch längere Vorverdampfung der Probe bei noch höherer Temperatur wird sie in beiden Fällen vergrößert.

Wenn wir den mit der Ablenkung β proportionalen Druck im Verdampfungsgefäß mit p und die Größe der Austrittsöffnungen mit q bezeichnen, so ist die Zahl der pro Sekunde aus dem Gefäß austretenden Moleküle nach Gleichung (1) gleich $K \cdot p \cdot q$, wenn wir die übrigen, hier nicht interessierenden Faktoren in K zusammenfassen. Die von den Kristallen nachgelieferte Dampfmenge beträgt hingegen $K \cdot \alpha \cdot (p_s - p) \cdot Q$, wenn p_s den Sättigungsdruck, Q die gesamte Oberfläche der Kriställchen und α den mittleren Verdampfungskoeffizienten bedeuten. Im stationären Zustand müssen beide Ausdrücke gleich groß sein, und wir erhalten

$$\alpha = \frac{\frac{p}{p_s}}{1 - \frac{p}{p_s}} \cdot \frac{q}{Q}. \tag{24}$$

Aus der Einwaage und der unter dem Mikroskop festgestellten mittleren Größe und Gestalt der Kriställchen läßt sich die Oberfläche Q der verdampfenden Kristalle wenigstens der Größenordnung nach abschätzen. Die Lochgröße q wurde bereits für die Dampfdruckmessungen genau ausgemessen. Für den Verdampfungskoeffizienten der umkristallisierten Substanz erhält man auf diese Weise Zahlen in der Größenordnung $\alpha \approx 10^{-4}$.

Bekanntlich liegen die bisher gemessenen Verdampfungskoeffizienten sowohl bei homöopolaren Kristallen in der Größenordnung 1 bis 0·1[1]). Dies beruht darauf, daß die Verdampfung normalerweise unter Mithilfe der Oberflächendiffusion erfolgt, indem die Moleküle aus den an sich sehr wenigen Wachstumszellen zuerst in die be-

[1]) K. Neumann und V. Costeanu, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 65.

treffenden Kristallbegrenzungsflächen austreten, bevor sie in den Gasraum verdampfen. Auf diese Weise wird die für die Verdampfung insgesamt aufzuwendende Aktivierungsenergie in mehrere Teilbeträge zerlegt und die Abbaugeschwindigkeit an den Wachstumsstellen so stark beschleunigt, daß im Endeffekt praktisch die ganze Kristalloberfläche an dem Molekülaustausch mit der Dampfphase sich beteiligen kann.

Im Falle des Kalomelabbaues liegen die Verhältnisse offenbar wesentlich anders. Wie die in Abb. 2 dargestellten Mikroaufnahmen eines bei 85° C weitgehend verdampften Kriställchens zeigt, ist der





Abb. 2. Mikroaufnahmen weitgehend verdampfter Hg_2Cl_2-Kristalle, etwa 200 mal vergrößert.

Abbau hauptsächlich von dem Rand des Blättchens her erfolgt[1]). Die großen Basisflächen der tetragonalen Kristalle scheinen nur über Hohlkeimbildungen angegriffen zu werden, die zu schön ausgebildeten Ätzgruben ausgewachsen sind. Bei niedriger Temperatur wird nun die Entstehung solcher Hohlkeime wegen der dazu erforderlichen beträchtlichen Aktivierungsenergie ein seltenes Ereignis sein, andererseits verschwinden durch die Verdampfung zuerst die relativ oberflächenreichsten kleinen Kriställchen und Kristallsplitter, so daß ein zeitlicher Abfall der Verdampfungsgeschwindigkeit zustandekommt. Oberhalb einer bestimmten Temperatur wird aber die Oberflächenvergrößerung infolge von Hohlkeimbildung überwiegen, so daß die Verdampfungsgeschwindigkeit mit der Zeit anwächst.

[1]) Vergrößerung etwa 200 fach.

Die Kleinheit der Verdampfungsgeschwindigkeit dürfte nach dem oben Gesagten entweder auf mangelhafter Oberflächendiffusion beruhen, andererseits könnte sie auch dem Einfluß einer chemischen Aktivierungsenergie für die Reaktion

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$$

zuzuschreiben sein. Über die Möglichkeit der Oberflächendiffusion auf den in Frage kommenden Begrenzungsflächen lassen sich bei bekannter Kristallstruktur gewisse Aussagen auf theoretischem Wege machen[1]); um Aufschlüsse über die chemische Aktivierungsenergie zu gewinnen, sollen aber noch weitere Versuche über die Temperaturabhängigkeit des Vorganges sowie etwaigen Einfluß von Wasserdampf angestellt werden. Daher möge die weitere Auswertung der Kurven auf Abb. 1 vorläufig zurückgestellt werden.

---

[1]) K. NEUMANN und V. COSTEANU, loc. cit.

Aus den Physikalisch-Chemischen Instituten der Universitäten Rostock und Gießen. September 1942.

Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren.

IV. Der Mechanismus der Äthan-, Butan- und Alkoholbildung bei der Elektrolyse der Propionsäure.

Von

A. Kruis und W. Schanzer.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 14. 9. 42.)

Durch Elektrolyse von 27 g $CH_3 \cdot CD_2 \cdot COOD$ konnten außer dem Hauptprodukt Äthylen auch die Nebenprodukte Äthan, Butan und Äthylalkohol gewonnen und analysiert werden. Elektrolyt: 20%ige Lösung von $CH_3 \cdot CD_2 \cdot COOD$ in H_2O; Stromdichte: 0'084 A/cm² an blanken Pt-Elektroden. Eiskühlung.

Es wurden gewonnen:

2'4 l asymmetrisches Äthylen $CH_2 : CD_2$, Molgewicht $M = 30'07 \pm 0'03$, berechnet für 99'45% D-Gehalt: $M = 30'05$;

70 cm³ Äthan $CD_2H \cdot CH_3$ durch Disproportionierung der intermediär entstandenen Äthylradikale, $M = 32'08 \pm 0,03$, berechnet für 99'45% D-Gehalt: $M = 32'07$.

200 cm³ eines bisher noch nicht beschriebenen Butans $CH_3 \cdot CD_2 \cdot CD_2 \cdot CH_3$ durch Zusammenlagerung der Äthylradikale (Kolbesche Synthese); $M = 62'18 \pm 0'06$; berechnet $M = 62'12$.

Zur Isotopenanalyse des teilweise als Ester anfallenden Äthylalkohols wurde ein einwandfrei arbeitendes Verfahren entwickelt. Es benützt folgenden Weg: Verseifung des Esters, Abdestillation des Alkohols, Oxydation des Alkohols mittels Permanganat zu Essigsäure, Elektrolyse der Essigsäure zu Äthan. Gefundenes Äthanmolekulargewicht: $32'68 \pm 0'07$.

Dieser überraschende Befund machte die Elektrolyse von $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ in D_2O notwendig. Das dabei entstandene Äthylen und der Alkohol waren „leicht". Also kann der Alkohol nicht durch Anlagerung von Wasser an das Hauptprodukt Äthylen entstanden sein. Für den oben gefundenen „schweren" Alkohol hat man anzunehmen, daß er aus rund 65% $CD_2H \cdot CH_2OH$ und 35% $CH_3 \cdot CD_2OH$ besteht und daß ersterer durch Oxydation des Äthyls am β-C-Atom gebildet wurde. Seine Entstehung kann mit dem Fichterschen Peroxydschema nicht erklärt werden. Das überwiegende Auftreten der OH-Gruppe am β-C-Atom findet seine Analogie in der Tatsache, daß saure Butyratlösungen vorwiegend Isopropylalkohol und nicht n-Propylalkohol liefern. Der Mechanismus läßt sich mit der „Radikaltheorie" erklären. Der zur Vervollständigung der Methylgruppe des Alkohols erforderliche Wasserstoff wird CH-Bindungen entnommen und nicht dem Elektrolytwasser.

Über den D-Austausch der Essigsäure und Propionsäure konnte festgestellt werden: Acetation tauscht bei Zimmertemperatur in schwach alkalischer Lösung nur sehr langsam, nämlich zu 10^{-3}% pro Tag, aus. Propionsäure tauscht in der Hitze den α-Wasserstoff aus.

A. Aufgabenstellung.

Der schwere Wasserstoff hat bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen schon wiederholt vortreffliche Dienste geleistet. So konnten HÖLEMANN und CLUSIUS die Bildung des Äthylens bei der Propionsäureelektrolyse dahingehend aufklären, daß die intermediär gebildeten Äthylradikale an der Methylgruppe (β-C-Atom) dehydriert werden[1]). Die Säuren $CH_3 \cdot CD_2 \cdot COOH$ und $CD_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ lieferten nämlich dasselbe asymmetrische Äthylen $CH_2 : CD_2$. Dieser eindeutige Nachweis war nur möglich dank der Eigenschaft der Äthylradikale, während ihrer kurzen Lebensdauer einen merkbaren Wasserstoffaustausch mit dem Elektrolytwasser nicht einzugehen. Die Ausdehnung der Versuche auf deuterierte Buttersäuren durch SCHANZER und CLUSIUS zeigte inzwischen, daß die Dehydrierung auch hier nur am β-ständigen Kohlenstoffatom erfolgt und daß eine innermolekulare Verschiebung der Wasserstoffatome ausgeschlossen ist[2]).

Bei der Elektrolyse wässeriger Propionsäurelösungen entstehen als Nebenprodukte etwa 5% Butan und 3 bis 6% Äthan, beides bezogen auf die Äthylenmenge, und ferner etwas Äthylalkohol, der teilweise als Propionsäureester anfällt. Der isotope Aufbau dieser Moleküle dürfte den Schlüssel zur Aufklärung ihrer Bildungsweise und damit der gesamten Elektrolysevorgänge liefern. Stehen sich hier doch noch Radikaltheorie und Peroxydtheorie gegenüber[3]). HÖLEMANN und CLUSIUS arbeiteten nur mit geringen Mengen an D-Propionsäuren (1·5 bzw. 0·5 g). An eine erfolgreiche Analyse der Nebenprodukte war daher nicht zu denken. Demzufolge konnten sie den Weg der Äthanbildung nur mutmaßen, während sie auf die Diskussion der Alkoholbildung ganz verzichteten.

A. KRUIS hat zur Untersuchung der calorischen und thermischen Eigenschaften des Äthylens $CH_2 : CD_2$ eine größere Menge der Säure $CH_3 \cdot CD_2 \cdot COOD$ hergestellt und elektrolysiert[4]). Wir konnten uns daher die Aufgabe stellen, Anzahl und Lage der D-Atome in den Nebenprodukten der Elektrolyse dieser Propionsäure zu untersuchen. Zur Isotopenanalyse des Alkohols haben wir dabei ein einfaches Verfahren entwickelt.

---

[1]) P. HÖLEMANN und K. CLUSIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 819.

[2]) W. SCHANZER und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 241.

[3]) FR. FICHTER, The Electrochem. Soc. **75** (1939) 73, Preprint 9.

[4]) Die Ergebnisse der calorimetrischen Messungen werden später von A. KRUIS in dieser Zeitschrift mitgeteilt werden.

B. Die Elektrolyse der Propionsäure $CH_3 \cdot CD_2 \cdot COOH$ in H_2O.

1. Die Darstellung der Säure. Methylmalonsäure wurde mit schwerem Wasser ausgetauscht und schließlich decarboxyliert. Es standen 73 g an 99·65%igem schwerem Wasser zur Verfügung, so daß rund 27 g einer Dideuteriopropionsäure, die in ihrem *D*-Gehalt 99·45%ig war, hergestellt werden konnte. Wir gingen von 43 g der über das Amid gereinigten Iso-Bernsteinsäure aus, die wir in drei Proben aufteilten. Probe I wurde siebenmal mit je rund 9 g des schweren Wassers ausgetauscht. Um bei jeder Stufe den höchstmöglichen *D*-Gehalt zu erzielen, mußte die Säure nach jedem Austausch quantitativ getrocknet werden. Dies geschah durch Abdampfen des Austauschwassers im Hochvakuum. Die sich dabei bildenden Kristallkrusten wurden durch mehrmaliges Abkühlen mit flüssigem Propan und Wiederauftauen mit warmem Wasser zersprengt. Probe II wurde mit dem Austauschwasser von Probe I umgesetzt, bis schließlich zum achten Austausch wiederum 9 g des 99·65%igen Wassers benutzt wurden. Probe III erhielt zum Austausch das jeweils von Probe II anfallende Wasser usw. In bezug auf den *D*-Gehalt ergaben sich für die drei Proben folgende Werte: Probe I: 99·60%; Probe II: 99·56% und Probe III: 99·24%. Der Fortgang des Austausches wurde durch Dichtebestimmungen an einigen von III anfallenden Wasserproben kontrolliert. Das Säuregewicht konnte nicht zur genauen Verfolgung des fortschreitenden Austausches benützt werden, da Spuren der Säure beim Trocknen mechanisch mitgerissen wurden. Außerdem erlitt sie während des Austausches eine geringfügige Decarboxylierung zu Propionsäure, die aber im Hochvakuum vollständig abdestillierte. Wie weit schließlich der Austausch fortgeschritten war, soll durch folgende Zahlen belegt werden:

D-Konzentration des Austauschwassers:

Probe III_6 pyknometrisch gemessen 98·64%; berechnet mit Austauschfaktor 1 98·60%.

Probe III_7 pyknometrisch gemessen 99·20%; berechnet mit Austauschfaktor 1 99·24%.

2. Die gasförmigen Elektrolysenprodukte. Zur Elektrolyse gelangte an blanken *Pt*-Elektroden eine etwa 20%ige Lösung von CH_3CD_2COOD in H_2O. Die Stromdichte betrug 0·084 A/cm². Die JOULEsche Wärme wurde durch Eiskühlung vernichtet. Da ein Gefäßvolumen von nur 15 cm³ zur Verfügung stand, gingen wir

von rund 2 g Säure in etwa 11 g Wasser aus und ließen zur Einhaltung der Konzentration die Säure nach annähernder Maßgabe des Verbrauches aus einer Bürette zutropfen. Die Zugabe von rund 1 g *KOH* sollte die Leitfähigkeit erhöhen; der Elektrolyt blieb dann immer noch bis zum Abbruch der Elektrolyse sauer.

Vorversuche zeigten, daß sich Kohlensäure von Äthylen nur schwierig durch Rektifikation abtrennen läßt. Wir absorbierten deshalb die entstandene Kohlensäure in 25%iger Kalilauge und benützten insgesamt die in Abb. 1 skizzierte Anordnung. Falle von —80° diente zum Ausfrieren des Wasserdampfes. Die Kohlenwasserstoffe wurden zunächst gemeinsam dem Gasstrom mittels flüssigen Stickstoffs in der Falle von —190° entzogen. Mit Hilfe der letzteren und der

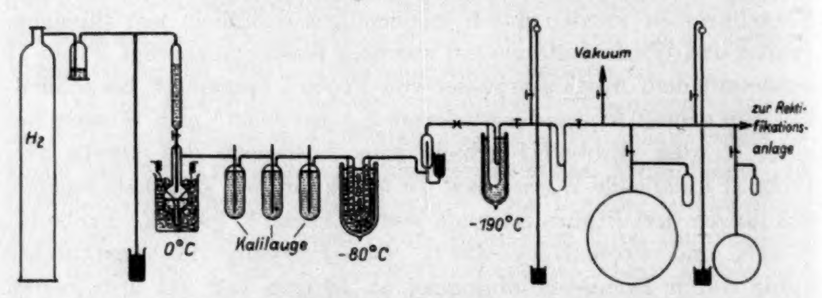


Abb. 1. Anordnung zur Darstellung von CH_2CD_2 und Abfangung der Nebenprodukte $CH_3CD_2CD_2CH_3$ und CD_2HCH_3.

folgenden konnte eine rohe Vorzerlegung in Äthylen, Äthan und Butan vorgenommen werden. Die endgültige Reinigung der Gase geschah in einer gläsernen Rektifikationskolonne. Diese Kolonne war so bemessen, daß sich mit ihr Gasmengen von etwa 9 cm³ Flüssigkeit bis herab zu 0·2 cm³ trennen ließen.

Die Zerlegung des Äthylen—Äthan-Gemisches wurde in einem Bad aus flüssigem Äthylen (Kp.: —104°) durchgeführt. Bei dieser Temperatur hat Äthan einen Dampfdruck von etwa 300 mm; da es mit Äthylen keine azeotropen Gemische bildet, war eine Abtrennung ohne weiteres möglich. Die Reinheit des abgezogenen Äthylens wurde durch den Dampfdruck bei der Temperatur des schmelzenden Chlorwasserstoffes ($158{\cdot}9_1$° abs.) laufend verfolgt. Der Tripelpunktsdruck konnte wegen seiner Kleinheit ($<$ 1 mm) nicht als Kriterium herangezogen werden. Es wurden nur Proben vereinigt, deren Dampfdrucke auf $\pm 0{\cdot}03$ mm übereinstimmten, so daß eine Reinheit von

etwa 0·3‰ garantiert erschien. Überdies wurde als weitere Reinheitsprüfung die Schmelzschärfe im Calorimeter festgestellt. Beim Aufschmelzen der Proben von 3 bis 98% geschmolzener Phase stieg die Schmelztemperatur durchschnittlich nur um 0·03° an. Auch das Molekulargewicht beweist die besondere Reinheit unseres Gases. Während des Absiedens des Äthylens blieb der Druck in der Kolonne konstant, sank dann jäh ab, bis während des Absiedens des reinen Äthans wieder Konstanz eintrat. Bei der Rektifikation des Butans benützten wir ein Propanbad (Kp. ∼ —44°). Hier fiel der Druck in der Kolonne zunächst mit dem Weggang des Äthans sehr rasch, bis er während des Absiedens des Butans nahezu konstant blieb.

Insgesamt wurden folgende Mengen erhalten: 2·4 l des asymmetrischen Äthylens $CH_2:CD_2$, etwa 70 cm³ eines *D*-haltigen Äthans und rund 200 cm³ eines *D*-haltigen Butans. Im Elektrolyseur verblieben rund 0·5 cm³ eines *D*-haltigen Äthyl-Propionsäure-Esters, der als öliger Tropfen auf dem Elektrolyten schwamm.

Zur Analyse des *D*-Gehaltes der Gase bedienten wir uns einer Gaswaage (I.G.-Modell)[1]. Die Genauigkeit der damit ermittelten Molekulargewichte ist auf 1·5‰ zu veranschlagen. Als Bezugssubstanz diente trockene, CO_2-freie Luft ($M = 28{\cdot}96$). Die rektifizierten Gase konnten ohne weitere Vorbehandlung der Gaswaage zugeführt werden. Wir fanden nach Anbringung der Korrektur für reale Gase und unter Berücksichtigung des 99·45%igen *D*-Gehaltes unserer Säure die in Tabelle 1 zusammengestellten Molekulargewichte. Damit sind die Molekülstrukturen eindeutig festgelegt.

Tabelle 1. Gefundene und theoretische Molekulargewichte.

	Äthylen $H_2C:CD_2$	Äthan $H_3C\cdot CD_2H$	Butan $H_3C\cdot CD_2\cdot CD_2\cdot CH_3$
gemessen	30·07 ± 0·03	32·08 ± 0·03	62·18 ± 0·06
berechnet	30·05	32·07	62·12

3. Die Isotopenanalyse des gebildeten Alkohols. Um einen Einblick in den Bildungsmechanismus des Alkohols zu gewinnen, schien es uns ausreichend, den *D*-Gehalt seiner Methylgruppe zu erfahren. Wir schlugen dazu folgenden Weg ein: Abtrennung des Alkohols vom Elektrolyten, Oxydation des Alkohols zu Essigsäure und

[1]) Siehe E. Lehrer und E. Kuss, Z. physik. Chem. (A) **168** (1933) 73, sowie die oben genannte Arbeit von W. Schanzer und K. Clusius.

Elektrolyse der Essigsäure zu Äthan mit anschließender Molekulargewichtsbestimmung. Dabei kam es uns gar nicht so sehr darauf an, daß der Alkohol quantitativ in Essigsäure übergeführt wurde, als vielmehr, daß dessen Methylgruppe keinen Austausch erleiden durfte. Wir wählten daher als Oxydationsmittel $KMnO_4$ in neutraler bzw. schwach alkalischer Lösung[1]) und nicht Chromsäure[2]), da uns hierbei ein Austausch nicht ausgeschlossen schien[3]).

Außerdem überzeugten wir uns durch Blindversuche, daß die Methylgruppe den Arbeitsgang unversehrt übersteht. Zu diesem Zwecke wurde 1 g Äthylalkohol mit 1 g 77%igem D_2O und 0·2 g KOH in eine Ampulle eingeschmolzen und 31 Stunden in kochendes Wasser getaucht. Nachdem der wässerige Alkohol aus dem Gemisch durch Destillation abgetrennt war, wurde er durch langsame Zugabe von pulverisiertem $KMnO_4$ bei Zimmertemperatur oxydiert. Durch zeitweises Einleiten von trockenem CO_2 verhinderten wir eine zu starke Alkalität. Das entstandene Mangandioxydhydrat wurde mit der Zentrifuge abgeschleudert. Die Essigsäure setzten wir hierauf mit pulverisierter Oxalsäure in Freiheit. Die Ansätze waren so bemessen, daß schließlich bei der Destillation im Hochvakuum eine für die Äthanausbeute günstige, etwa 20%ige Essigsäure überging. Zur Elektrolyse bedienten wir uns einer ähnlichen, wesentlich verkleinerten Apparatur wie in Abb. 1. Ein auf −120° abgekühltes Propanbad besorgte die Trocknung des entstandenen Gases. Wasserstoff und Spuren von Methan entfernten wir durch mehrmaliges Verdampfen und Kondensieren in flüssigem Stickstoff mit nachfolgendem Abpumpen. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Wert 30·05±0,03, der mit dem berechneten für C_2H_6 = 30·07 ausgezeichnet übereinstimmt. Die Oxydation des Alkohols überprüften wir zudem für sich noch in einem Parallelversuch: 0·3 g abs. Alkohols gelöst in 4·5 g 99·65%igem D_2O lieferten schließlich 31 cm³ Äthan mit einem Molekulargewicht von 30·07±0·03. Äthylalkohol tauscht also seine Methylwasserstoffe weder unter den Bedingungen der alkalischen Verseifung noch während seiner Oxydation mit Permanganat zu Essigsäure aus.

---

[1]) W. L. Evans und J. E. Day, J. Amer. chem. Soc. **41** (1919) 1267. [2]) R. Kuhn und F. L. Orsa, Z. angew. Ch. **44** (1931) 847. O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 257. [3]) Wegen des Austausches von Essigsäure in sauerer Lösung vgl. z. B. L. D. C. Bock und K. H. Geib, Z. physik. Chem. (A) **183** (1939) 353.

Im Hinblick auf die sich teilweise widersprechenden Angaben über den Austausch des Acetations führten wir einen Austauschversuch durch[1]). 0'42 g wasserfreies K-Acetat wurden zusammen mit 0'5 g K_2CO_3 in 1'33 g schweren Wassers gelöst und 11 Monate bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Darstellung und Reinigung des Äthans geschah, wie vorher beschrieben. Wir fanden ein Molekulargewicht von 30'12 ± 0'03, was im Vergleich mit 30'07 für C_2H_6 einen verschwindenden Austausch in der Größenordnung von 10^{-3}% pro Tag bedeutet. In der Zeitdauer von Tagen findet also kein merkbarer Austausch statt, was mit Beobachtungen von Bock und Geib übereinstimmt. Die Autoren schlossen aus der Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeiten bei Temperaturen über 100° C, daß der Austausch bei Zimmertemperatur selbst in alkalischen Lösungen Jahre erfordern müßte, um beobachtet werden zu können[2]).

Wir konnten also ohne Bedenken unseren Alkohol aufarbeiten. Zur Verseifung des Esters wurde der gesamte Elektrolyt 4 Stunden mit verdünnter Kalilauge gekocht und abdestilliert. Übergegangene Spuren des Esters machten eine Wiederholung notwendig. Bei der Oxydation hielten wir die gleichen Bedingungen ein wie bei den Blindversuchen. Die K-Acetatlösung engten wir im Vakuum bei 20° ein, damit schließlich eine 20%ige Essigsäure entstehen konnte. Durch Elektrolyse gewannen wir endlich rund 15 cm³ Äthan, für das wir ein Molekulargewicht von $32'7_2$ ± 0'03 fanden. Dieses Ergebnis erschien uns so überraschend, daß wir zunächst an eine beträchtliche Verunreinigung mit schwereren Kohlenwasserstoffen dachten. Dann sollte aber eine vorsichtige Fraktionierung eine deutliche Aufspaltung des Wertes bringen. Wir ließen deshalb bei einem Dampfdruck von 1 bis 2 mm etwa ein Viertel des kondensierten Gases während einer Stunde verdunsten und bestimmten dessen Molekulargewicht. Wir fanden dafür 32'64 ± 0'03, also praktisch denselben Wert wie vorher. Das Gas war also bis auf isotope Gemische als einheitlich anzusehen.

Daß die Methylgruppe des entstandenen Äthylalkohols im Mittel 43% D-Atome enthielt und nicht „leicht "war, überraschte uns. Sie

---

[1]) K. F. Bonhoeffer und R. Klar, Naturwiss. **22** (1934) 45; G. N. Lewis und Ph. W. Schutz, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 493; F. K. Münzberg, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 18, sowie S. Liotta und V. K. La Mer, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 946, fanden keinen Austausch. Dagegen war nach N. F. Hall, E. Bowden und T. O. Jons, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 750, der Wasserstoff der Acetatgruppe „not wholly inert". Ebenso fanden P. Goldfinger und W. Lasareff (C. R. Acad. Sci. Paris **200** (1935) 1671) nach 11 Monaten bei Zimmertemperatur einen schwachen Austausch. [2]) L. C. D. Bock und K. H. Geib, Z. physik. Chem. (A) **183** (1939) 353.

besaß aber auch nicht den der vorgegebenen CD_2-Gruppe entsprechenden D-Gehalt von 66·7%. Damit drängte sich die Frage auf, ob beim Aufbau des Alkohols das Elektrolytwasser, etwa durch Anlagerung an Äthylen, mitgewirkt hat. Die Antwort darauf mußte die Elektrolyse von D-freier Propionsäure in schwerem Wasser in eindeutiger Weise geben.

C. Die Elektrolyse von $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ in D_2O.

Wir bedienten uns wiederum der schon beschriebenen Anordnung: 29 g von nochmals sorgfältig destillierter Propionsäure „Kahlbaum rein" wurden in schwerem Wasser gelöst. Nach dem momentan erfolgten Austausch des Carboxyl-Wasserstoffs war das Elektrolytwasser in bezug auf seinen D-Gehalt 75·3%ig. Eine Zugabe von rund 0·5 g geglühtem K_2CO_3 diente zur Leitfähigkeitserhöhung. Infolge Versagens der Kühleinrichtung wurde der Elektrolyt leider einige Minuten heiß, so daß ein Austausch eingetreten sein konnte[1]). Wie sämtliche bisherigen Austauschversuche bei Fettsäuren gezeigt haben, ist nur der α-Wasserstoff zum Austausch befähigt. Glücklicherweise war, wie das für Äthylen gefundene Molekulargewicht bewies, der störende Einfluß so geringfügig, daß er unsere Beweisführung nicht gefährden konnte. Auf eine Molekulargewichtsbestimmung des Äthans und Butans konnten wir verzichten. Deshalb brauchten wir das Butan nur durch Ausfrieren abzutrennen. Das Gemisch der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe Äthylen und Äthan wurde von seinen Verunreinigungen durch mehrmaliges langsames Fraktionieren zwischen zwei Fallen befreit und schließlich einer Molekulargewichtsbestimmung unterworfen. Außerdem schickten wir einen Teil zum Zwecke der Ausbeutebestimmung durch Silbersulfat-Schwefelsäure. Die übriggebliebene Äthanmenge ergab sich so zu 6·5% der Äthylenmenge. Es ist verständlich, daß hier durch Absorption eine größere Äthanausbeute gefunden wurde als bei der Rektifikation, die ja immer Verluste in Kauf nehmen muß. Die Verarbeitung des gebildeten Alkohols erfolgte in der unter B geschilderten Weise. Als Ergebnis unserer Molekulargewichtsbestimmungen erhielten wir folgende Zahlen:

---

[1]) D. J. G. Ives, J. chem. Soc. London **1938**, 81, konnte selbst in alkalischer Lösung bei 100° und innerhalb 400 Stunden keinen Austausch bei der Propionsäure beobachten! Allein schon die Beobachtungen an der Essigsäure (siehe S. 307) machen dieses Ergebnis zweifelhaft.

Äthylen—Äthan-Gemisch:	28·32 ± 0·03	Äthan aus der Methylgruppe des	
Korr. für Äthangehalt:	−0·12		
Äthylen:	28·20 ± 0·03	Äthylalkohols:	30·21 ± 0·03
Äthylen C_2H_4 berechnet:	28·05	Äthan C_2H_6 ber.:	30·07
Differenz:	+ 0·15 ± 0·03	Differenz:	+ 0·14 ± 0·03

Die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Molekulargewichten kann nur auf den während der Erwärmung erfolgten Austausch der α-Wasserstoffatome der Propionsäure zurückgeführt werden, denn Hölemann und Clusius erhielten durch die gleiche Elektrolyse reines $CH_2:CH_2$ [1]). Berücksichtigen wir diesen Umstand, so ist das Ergebnis des Versuches: Am Aufbau der CH_3-Gruppe des während der Elektrolyse entstehenden Äthylalkohols wirkt das Elektrolytwasser nicht mit.

D. Besprechung der Ergebnisse.

Die Deutung der für die gasförmigen Elektrolysenprodukte gefundenen Molekulargewichte ist einfach. Bezüglich des Hauptproduktes, des Äthylens, bestätigt unser Ergebnis den früheren Befund [2]). Über die Entstehung der von uns gefaßten Nebenprodukte, Äthan und Butan, haben wir uns mit Hölemann und Clusius folgende Vorstellung zu machen: Das durch anodische Abscheidung des Propionations entstehende Propionoxylradikal zerfällt in CO_2 und Äthyl. Dabei wird pro Mol eine Energie von etwa 23 kcal frei, so daß ein spontaner Zerfall möglich ist. Man hat weiter anzunehmen, daß die freie Valenz in den Äthyl-(allgemein Alkyl-)Radikalen eine Verfestigung der CC-Bindung und damit in der Methylgruppe (allgemein am β-C-Atom der Ausgangssäure) eine Lockerung der CH-Bindung bedingt. Bei gleicher Verteilung auf alle drei Bindungen beträgt diese Abnahme der Bindungsenergie etwa 16 kcal, bei Beschränkung auf nur eine Bindung dagegen bis zu 48 kcal. Dadurch wird die Dehydrierung der Methylgruppe (allgemein am β-C-Atom) besonders erleichtert, so daß rund 80% aller Äthylradikale in $CH_2:CD_2$ übergehen. Die Bildung eines anderen D-Äthylens erscheint energetisch unmöglich und konnte auch experimentell nicht beobachtet werden. Ein Platzwechsel der Wasserstoffatome findet nicht statt [3]).

---

[1]) P. Hölemann und K. Clusius, loc. cit., Tabelle 1, Versuch 2. [2]) P. Hölemann und K. Clusius, loc. cit. [3]) W. Schanzer und K. Clusius, loc. cit.

Die restlichen 20% der Äthylradikale bauen hauptsächlich Butan und Äthan nach folgenden Gleichungen auf:

$$2\,CH_3 \cdot CD_2 \rightarrow CH_3 \cdot CD_2 \cdot CD_2 \cdot CH_3 \quad + 71 \text{ kcal}, \tag{1}$$

$$2\,CH_3 \cdot CD_2 \rightarrow CH_2 : CD_2 + CH_3 \cdot CD_2H \quad + 54 \text{ kcal}. \tag{2}$$

Ein anderer Entstehungsweg des Äthans müßte sich in einem anderen als dem beobachteten Molekulargewicht ausprägen. Die Lebensdauer der Äthylradikale ist also ausreichend groß um mit ihresgleichen in Reaktion treten zu können. Dabei erscheint bei annähernd gleicher, kleiner Aktivierungsenergie die Zusammenlagerung der Radikale gegenüber der Disproportionierung begünstigt. In der Tat entsteht auch mehr Butan als Äthan.

Komplizierter ist der Bildungsweg des Alkohols. Das S. 306 gefundene Molekulargewicht für das aus dem Alkohol schließlich gewonnene Äthan besagt, daß wir bei der Elektrolyse der α-Di-deuterio-propionsäure ein Gemisch von mindestens 2 isotopen Äthylalkoholen erhalten haben. Wir wollen der Einfachheit halber daran festhalten, daß nur 2 isotope Alkohole entstanden sind, und zwar $CH_3 \cdot CD_2OH$ und $CD_2H \cdot CH_2OH$. Die folgende Betrachtung rechtfertigt diese Annahme. Einen Platzwechsel der freien Valenz oder der D-Atome innerhalb der Zwischenprodukte (Radikale) müssen wir von vornherein ausschließen. Er wurde bei den übrigen Elektrolysenprodukten nie beobachtet. Ebenso scheidet ein Austausch des gebildeten Alkohols mit dem Elektrolytwasser usw. aus. Schreiben wir zunächst die hypothetischen Bildungsgleichungen auf:

$$CH_3 \cdot CD_2 + OH \rightarrow CH_3 \cdot CD_2OH + 74 \text{ kcal} \tag{3}$$

(Hofer-Moestsche Reaktion, vorwiegend nur in alkalischen Lösungen),

$$2\,CH_3 \cdot CD_2 \cdot COO \rightarrow CH_3 \cdot CD_2 \cdot COO \cdot CD_2 \cdot CH_3 + CO_2 + 98 \text{ kcal} \tag{4}$$

oder, was dasselbe ist:

$$CH_3 \cdot CD_2 + CH_3 \cdot CD_2 \cdot COO \rightarrow CH_3 \cdot CD_2 \cdot COO \cdot CD_2 \cdot CH_3 + 75 \text{ kcal}, \tag{4a}$$

$$2\,CH_3 \cdot CD_2 + H_2O \rightarrow CH_3 \cdot CD_2OH + CH_3 \cdot CD_2H + 58 \text{ kcal}, \tag{5}$$

$$CH_2 : CD_2 + H_2O = \begin{cases} CH_3 \cdot CD_2OH \\ CD_2H \cdot CH_2OH \end{cases} + 4 \text{ kcal}. \tag{6}$$

Nach den Gleichungen (3) bis (5) kann überhaupt kein Alkohol gebildet werden, dessen Methylgruppe „schwer" ist. Wenn Gleichung (5) überhaupt beschritten wird, dann nur in ganz untergeord-

netem Maße. Es müßte nämlich sonst das bei Versuch B abgetrennte Äthan (S. 305) mehr als 2 D-Atome besitzen und demnach schwerer als 32·07 sein. Besaß doch der Elektrolyt infolge des ausgetauschten Carboxyldeuteriums im Mittel größenordnungsmäßig 20 Atom-% D. Aber auch die Anlagerung von Wasser oder der Elemente der Säure an Äthylen zu Alkohol oder Ester nach Gleichung (6) muß ausscheiden, denn das bei Versuch C (leichte Säure in schwerem Wasser elektrolysiert) für das Äthan aus dem Alkohol gefundene Molekulargewicht geht nicht über den durch den eingetretenen Austausch bedingten D-Gehalt hinaus. Eine scharfe Separierung der D-Atome von den H-Atomen bei Wasseranlagerung ist in diesem Ausmaß nie beobachtet worden.

Auch das von Fichter angenommene Reaktionsschema[1]):

$$CH_3 \cdot CD_2 \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot CD_2 \cdot CO \cdot OO \cdot CO \cdot CD_2 \cdot CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot CD_2 \cdot COOOH \rightarrow CH_3 \cdot CD_2 \cdot OH \rightarrow CH_2 : CD_2 + H_2O,$$

nach dem der Äthylalkohol als intermediäres Zerfallsprodukt des durch Zusammenlagerung der entladenen Säureanionen gebildeten Peroxydes (Peroxydtheorie) entstehen soll, kann die festgestellte schwere Methylgruppe nicht erklären; außerdem stehen diesem Schema andere Bedenken entgegen.

Somit bleibt für die Tatsache der Bildung eines Alkohols mit schwerer Methylgruppe, $CH_2OH \cdot CD_2H$ nur die Erklärung durch Oxydation der Methylgruppe oder, genauer gesagt, durch Oxydation am β-Kohlenstoffatom der Ausgangssäure. Träte indes die OH-Gruppe nur am β-C-Atom oder nur am α-C-Atom auf, so müßten sich für das Äthan aus dem Alkohol die Molekulargewichte 34·08 oder 30·07 ergeben. Gefunden wurde aber 32·68 ± 0·07. Daraus folgt also, daß bei den vorgelegenen Versuchsbedingungen die β-Oxydation zu 65% gegenüber 35% der Einführung der OH-Gruppe an das α-C-Atom bevorzugt beschritten wurde. Je nach den Versuchsbedingungen kann dieses Zahlenverhältnis zweifellos verschoben werden. Versuch C muß mit dieser Erklärung natürlich auch in Einklang stehen. Berücksichtigt man den eingetretenen leichten und am Molekulargewicht des Äthylens genau erfaßbaren Austausch, so läßt sich das Molekulargewicht des aus dem Alkohol zu erwartenden Äthans zu 30·25 ± 0·04 berechnen.

---

[1]) Fr. Fichter, Bull. Soc. chim. France **1934**, 1585; The Electrochem. Soc. **75** (1939) **73**, Preprint **9**.

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem beobachteten von 30·21 ± 0·03 überein.

Die β-Oxydation wirft aber noch die Frage auf, wie die Methylgruppe des Alkohols ergänzt wurde. Die Antwort darauf gibt Versuch C. Der erforderliche Wasserstoff wird nicht dem Elektrolytwasser oder dem Carboxylwasserstoff entnommen, sondern entstammt der CH-Bindung eines anderen Moleküls oder Radikals. Da das Elektrolytwasser nach dem Lösen der Säure rund 75% D-Atome enthielt, hätte im Falle der Entnahme von Wasserstoff aus dem Wasser ein Alkohol mit etwas schwerer Methylgruppe entstehen müssen. Das hieraus gewonnene Äthan hätte das Molekulargewicht 31·0 haben müssen, statt, wie gefunden, 30·21. Für die β-Oxydation und die nachfolgende Hydrierung läßt sich das Schema angeben:

$$CH_3 \cdot CH_2 \rightarrow HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \rightarrow HO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot \qquad (7)$$

Auch bei der oben beschriebenen Disproportionierung zweier Äthyle nach Gleichung (2) wird der Wasserstoff einer CH-Bindung entnommen und zwar einer β-ständigen. Dies ist energetisch auch verständlich. Zur Spaltung einer CH-Bindung sind 93 kcal oder sogar weniger (vgl. S. 309) nötig, während die Spaltung eines Wassermoleküls in OH und H 117 kcal erfordert.

Da sowohl bei der Äthylenbildung (S. 308) als auch bei der von Äthan eine Dehydrierung am β-C-Atom stattfindet und bei den Buttersäuren dieselben Vorgänge anzutreffen sind[1]), haben wir vorläufig auch im Falle B für die Wasserstoffbelieferung des Radikals $CD_2 \cdot CH_2OH$ eine Dehydrierung an einer β-Stelle angenommen, also eine Übertragung von H. Nur dadurch ist es erlaubt, die bei C berechneten Anteile von 65 bzw. 35% für die isotopen Alkohole auf den Fall B zu übertragen, wie das in der Zusammenfassung geschah.

Somit ist erwiesen, daß der Alkohol bei der Elektrolyse sauerer Fettsäurelösungen bevorzugt durch β-Oxydation gebildet wird und daß die Einführung einer OH-Gruppe am α-C-Atom, etwa nach Gleichung (3) bis (4), einhergeht. Je nach den Versuchsbedingungen überwiegt dann der eine oder andere Bildungsmechanismus, bis schließlich in alkalischen Lösungen durch die vermehrte Entladung von OH-Ionen die Hofer-Moestsche Reaktion die Oberhand gewinnt. So läßt sich auch zwanglos erklären, daß bei der Elektrolyse alkalischer n-Butyratlösungen n-Propylalkohol, dagegen bei der Elektro-

---

[1]) W. Schanzer und K. Clusius, loc. cit.

lyse wässeriger oder sauerer Butyratlösungen hauptsächlich Isopropylalkohol gewonnen wird[1]). Auch die Bildung von primären und sekundären Nitraten und von Glykoldinitraten bei der Elektrolyse von fettsauren Salzen in Anwesenheit von Nitraten wird damit verständlich, ohne daß man eine verschiedene Reaktionsfähigkeit der Alkylene je nach ihrer Vorgeschichte anzunehmen braucht[2]).

Herrn Prof. Dr. K. CLUSIUS danken wir für sein freundliches Interesse.

[1]) H. HOFER und M. MOEST, Liebigs Ann. Chem. 323 (1902) 290 und ZORN, Diss. München, Techn. Hochschule 1904; HAMONET, C. R. Acad. Sci. Paris 123 (1896) 252. [2]) F. FICHTER, loc. cit.

Zur Zeit im Felde, und Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München. Im August 1942.

Bücherschau.

J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie. 5. Aufl. Leipzig: S. Hirzel 1941. XII, 703 S. mit 168 Abb. Ganzleinen 27.— RM.

A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie. 5., neubearbeitete Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1942. XXIV, 693 S. mit 189 Abb. Brosch. 27.— RM., geb. 29.— RM.

H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. 3. Aufl. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1941. XVI, 336 S. mit 84 Abb. Geb. 12.— RM.

J. Lange, Einführung in die physikalische Chemie. Wien: Springer-Verlag 1942. VIII, 204 S. mit 98 Abb. Brosch. 9.60 RM.

An guten Lehrbüchern der physikalischen Chemie in deutscher Sprache ist zur Zeit kein Mangel. Zu den drei viel benutzten, oben zuerst genannten Werken, die in jüngster Zeit in neuer Auflage herausgekommen sind, ist nunmehr ein weiteres von Jörn Lange getreten, so daß zusammen mit dem kleinen, hier nicht zu besprechenden Buch von W. Kuhn, jetzt fünf Bücher vorliegen, zwischen denen der Studierende die Wahl hat, und aus denen wohl jeder eines herausfinden wird, das ihm zusagt und angemessen ist.

Wer sich hauptsächlich für die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschung interessiert, soweit sie für den „reinen Chemiker“ von Wichtigkeit sind, findet die vielseitigste Belehrung im Eggertschen Lehrbuch. Die neueste Literatur wird hier laufend verarbeitet, so daß der Studierende gleichzeitig auch einen Einblick in die Interessengebiete der verschiedenen heute tätigen Forscher erhält. Bei der Reichhaltigkeit des von ihm gebrachten Materials kann das Buch auch als Nachschlagewerk oft gute Dienste leisten. Eine gewisse Schwierigkeit für den Anfänger besteht darin, daß bei der Fülle des Gebotenen die wesentlicheren Dinge für ihn nicht immer leicht zu erkennen sind. Außerdem gestattet der — notwendigerweise — mehr referierende Charakter mancher Darstellung oft gerade dem Anfänger kein völliges Eindringen und läßt ihn darüber im unklaren, was er wirklich verstanden hat und was nicht.

Straffe Gliederung im Aufbau und Hervorhebung des Methodischen sind charakteristische Züge des etwa gleich umfangreichen Euckenschen Lehrbuches. Dadurch, wie durch die Aufgabensammlungen am Ende jedes Kapitels und die in dieser Auflage als Anhang II neu hinzugekommenen Prüfungsfragen, eignet es sich besonders zum Selbststudium. Es verlangt eine wesentlich physikalischere Einstellung des Lesers und führt nicht so weit in die Anwendung auf chemische Einzelfragen. Dafür vermittelt es eine festere Grundlage.

Dem Bedürfnis nach einem kürzer gefaßten Lehrbuch der physikalischen Chemie, das gleichwohl bis in die chemischen Anwendungen hinein und an die Front der Forschung führt, entspricht das Lehrbuch von Ulich. Es kann dies Ziel nur erreichen, indem es eingestandnermaßen den „Beweis“ für eine ganze Reihe von Behauptungen der „Physik“ überläßt und insbesondere eine gewisse Bekanntschaft

mit der Thermodynamik voraussetzt. (Der Referent empfiehlt als vorbereitende Lektüre für die Benutzung des ULICHschen Lehrbuches seinen Studenten meist das kleine Lehrbuch von W. KUHN über physikalische Chemie.) Auf einer solchen Grundlage gelingt es dem Verfasser unter sehr glücklicher Beschränkung auf das Wesentliche, den Leser erstaunlich schnell voranzubringen und ihn soweit zu fördern, daß er z. B. den Nutzen der thermodynamischen Begriffsbildungen nicht nur einsieht, sondern die thermodynamischen Funktionen selbständig bei Rechnungen benutzen kann. Man kann in der Anlage des Buches den Vorteil nicht verkennen, den es als Lehrbuch in mancher Hinsicht vor den anderen beiden infolge seines jüngeren Entstehungsdatums besitzt. Es äußert sich dies z. B. schon in der konsequenteren Regelung der thermodynamischen Vorzeichen und Symbole, die nach Überzeugung des Referenten in den beiden anderen Lehrbüchern immer noch provisorischer Natur ist.

Die letztgenannten Vorteile hat auch das neue Buch von JÖRN LANGE. Im wesentlichen stellt es eine planvoll und einheitlich angelegte Einführung in die chemische Thermodynamik dar. Sie vermeidet das Unbefriedigende vieler Darstellungen, in denen die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen zwar abgeleitet, erläutert oder wenigstens erwähnt werden, aber in der Luft hängen bleiben, weil die speziellen Ergebnisse dann immer wieder durch Spezialüberlegungen erneut gewonnen und nicht aus den allgemeinen deduziert werden. Die Schlüsselstellung nimmt der Begriff des thermodynamischen Potentials ein, der in dem allgemeinen Teil aufgestellt wird und aus dem in dem speziellen Teil alle Gleichgewichtssätze abgeleitet werden. Gut gewählte Illustrationen und Beispiele unterstützen die klare Darstellung, die bei einem verhältnismäßig hoch gesteckten Ziel gewisse Anforderungen an die Mitarbeit des Chemiestudierenden nicht vermeiden kann. Der Titel des Buches ist vielleicht etwas irreführend. Auch der Untertitel „Thermodynamik. Kinetik" läßt den Inhalt noch nicht richtig erkennen. Denn die chemische Kinetik kommt im Verhältnis dazu allzu kurz weg. Z. B. scheint jeder Hinweis auf photochemische Reaktionen, heterogene Katalyse, Kettenreaktionen, Inhibitoren, Explosionen und Flammen zu fehlen. Als eine Einführung in eine der wichtigsten Methoden der physikalischen Chemie ist das Buch aber allen Studierenden sehr zu empfehlen. *K. F. Bonhoeffer.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G.m.b.H.

System Nr. 10: Selen. Teil A. Lief. 1. 1942. 292 S. mit 7 Abb. im Text. Geh. 46.— RM.

Das Heft behandelt nur die Elementeigenschaften ohne die elektrischen, also Geschichte, Vorkommen, physikalische und chemische Eigenschaften, wobei im Vergleich mit den entsprechenden Bearbeitungen auch in den letzterschienenen Handbüchern die erstaunliche Materialfülle auffällt. Dabei ist die den Physiker am meisten interessierende Verwendung zu photoelektrischen Zwecken noch nicht einmal erwähnt, obwohl natürlich die verschiedenen Modifikationen ausführlich behandelt werden. Offenbar sind noch nicht alle Anwendungsmöglichkeiten des interessanten Elementes erschöpft, obgleich der Jahreskonsum von 200 t überraschend erscheint.

System Nr. 40: Aktinium und Mesothorium 2. 1942. 82 S. mit 1 Abb. im Text. Geh. 16.— RM.

Für den Nichtspezialisten ist am interessantesten die etwa ein Drittel des Umfanges einnehmende Darstellung der Geschichte dieser nur aus ihren Strahlungen nachweisbaren Elemente von den ersten tastenden Deutungen bis zu ihrer Sicherstellung.

System Nr. 59: Eisen. Teil F I. Lieferung 2. 1941. 266 S. mit 6 Abb. im Text. Geh. 69.— RM.

Mit diesem Heft ist das „Handbuch der Eisenanalysenmethoden" abgeschlossen und die erdrückende Fülle mit einem 123 Seiten starken Sachregister der bequemen Benutzung zugänglich gemacht. Die Lieferung behandelt die wichtigsten praktisch in jedem Eisen vorkommenden Legierungselemente *C, Si, S, P, Mn.* Außer den für den Praktiker zurechtgeschnittenen selbstverständlichen heute üblichen Methoden sind auch ältere oder bisher nicht durchgedrungene Vorschläge nicht nur kurz erwähnt, sondern in kleinen Abhandlungen kritisch zusammengestellt. Solche zusammenfassenden Charakterisierungen machen ja auch bei anderen Elementen einen Hauptvorzug des neuen Gmelin gegenüber älteren Handbüchern aus und setzen gerade bei ihrer Kürze eine eminente Materialbeherrschung voraus. Ganz besonders tritt der Wert dieser Übersichten hervor bei den Eingangscharakteristiken zu jedem der Legierungselemente, die die Bedeutung desselben für die Eigenschaften, die es dem Eisen erteilt, erläutern. Diese Abrisse machen diesen Teil auch dem Nichtanalytiker wertvoll, der sich leicht von der Überfülle der in Teil A für jedes Legierungselement gebotenen Daten erdrückt fühlt. Für den physikalischen Chemiker ist auch die bloße Lektüre dieses Heftes von Interesse, da nur physikalisch-chemische Methoden ermöglicht haben, so rasch zu analysieren während des Ablaufes der hüttenmännischen Operationen, daß diese vom Ausfall der Analysen abhängig gemacht werden können. *v. Wartenberg.*

Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe. Herausgegeben von W. Röhrs, H. Staudinger und R. Vieweg unter Mitarbeit von W. Bauer, E. Dreher, W. Esch, K. Friedrich, Fr. Gottwald, F. A. Hengleiń, P. H. Hermans, E. Husemann, W. Kern, H. Klingelhöffer, M. E. Laeis, W. Schneider, G. V. Schulz, K. Sponsel. München und Berlin: J. F. Lehmann 1942, XV, 412 S. 168 Abb. im Text. 53 Tabellen 15 × 23 cm. Brosch. 28.60 RM., geb. 30.— RM.

Der Referent hat vor 3 Jahren[1]) in dieser Zeitschrift den ersten Band des vorliegenden Werkes besprochen und dort schon Wesentliches über Einteilung und Zielsetzung der „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe" gesagt, was sinngemäß auch für die jetzt erschienene Fortsetzung gilt. Wenn, wie damals ausgeführt, der erste Band wohl mehr ein Fortschrittsbericht auf dem Gebiete der Kunststoffe war, so gilt dies für den vorliegenden zweiten Band nicht mehr, da, wenigstens im chemischen Teil, die Kapitel über hochmolekulare Naturstoffe überwiegen. Es finden sich Artikel über Pektinstoffe (Hengleiń), regenerierte Cellulose (Hermans), Holzpolyosen (Husemann) und Stärke (Staudinger

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **186** (1939) 315.

und HUSEMANN) neben einem kurzen Abschnitt über die Wirkungsweise sogenannter Inhibitoren (KERN) und einer Abhandlung über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen (G. V. SCHULZ).

Der physikalische Teil bringt wieder Probleme der angewandten Physik der Kunststoffe, und zwar wird zunächst das Verhalten von Kunststoffen gegenüber Gleichstrom (VIEWEG), Wärmeeinwirkung (GOTTWALD) und Feuchtigkeit (W. SCHNEIDER) behandelt. Es folgen Aufsätze von ESCH über Normung der Prüfverfahren und von VIEWEG über die physikalische Technologie der Kunststoffe.

Das Werk ist in vielen seiner Kapitel eine Vervollständigung des Materials, dessen Sammlung 1939 mit dem ersten Bande begonnen wurde. Es verrät aber auch fast von Seite zu Seite die Fortschritte, die während der letzten 3 Jahre erzielt wurden, und gibt damit einen guten Eindruck von der Intensität der Bearbeitung von Problemen auf dem Gebiet der makromolekularen Stoffe.

Dies gilt insbesondere auch für den technischen Teil, in dem RÖHRS (Sicherheitsglas), SPONSEL (Kunststoffolien), LAEIS (Spritzgußtechnik), DREHER (Phenol-Formaldehyd-Gießharze) und FRIEDRICH (Faserhartplatten) zu Worte kommen. Wieder sind der Anwendung der Kunststoffe neue wichtige Gebiete erschlossen worden.

Für den Nichtspezialisten ist es heute ein unlösbares Problem, sich allein an Hand der ungemein stark anschwellenden Originalliteratur über den Gang der Entwicklung auf dem Gebiete der makromolekularen und insbesondere der Kunststoffe ausreichend zu informieren. Durch die Forschungsberichte von RÖHRS, STAUDINGER und VIEWEG ist die Aufgabe lösbar geworden, womit nicht gesagt sein soll, daß nicht auch der besondere Fachmann das Werk gern und mit Gewinn lesen wird. Man wird mit Interesse der weiteren Fortsetzung des Werkes entgegensehen dürfen.

Wenn der Referent in dem Zusammenhang eine Anregung aussprechen darf, so vielleicht die, daß einer der nächsten Bände der Reihe eine zusammenfassende Darstellung der neuen vollsynthetischen Faserstoffe von berufener Seite enthalten möchte. *K. Ziegler.*

O. Niezoldi, Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. 3. Aufl. VIII, 184 S. Berlin: Springer-Verlag. Brosch. 6.90 RM.

Wiederum drei Jahre nach Erscheinen der vorangehenden zweiten ist eine neue, vermehrte und verbesserte Auflage herausgebracht worden, woraus hervorgeht, daß sich das kleine Werk trotz seiner lokalen Färbung — es erstreckt sich ja doch über die im Laboratorium der Rheinmetall-Borsig-A.G., Berlin, durchgeprüften bzw. ausgearbeiteten und eingebürgerten Methoden zur Untersuchung von Stahl und Eisen, Nichteisenmetallen und -legierungen und Betriebsstoffen (Schlakken, Baustoffen, Brennstoffen, Speisewasser), also im wesentlichen zur dortigen Betriebskontrolle! — auch in weiteren Kreisen einer günstigen Aufnahme erfreut.

Da die beiden früheren Auflagen in der Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 77; **184** (1939) 452 von anderen Referenten eingehender und zum Teil kritisch besprochen worden sind, braucht diesmal auf einzelnes nicht näher eingegangen zu werden. Die Vermehrung und Verbesserung besteht vor allem in der Aufnahme einer Anzahl neuer Bestimmungsmethoden; allerdings sind die in der vorigen Besprechung zur Heranziehung vorgeschlagenen, wie Polarographie, Chromatographie, noch

nicht berücksichtigt worden. Ebenso wäre es fast verwunderlich, wenn in einem Hause wie Rheinmetall-Borsig nicht längst schon quantitativ-spektralanalytische Methoden für Eisen und Metallegierungen üblich wären.

Zweifellos ist in dem handlichen Bändchen reichhaltiges und vielseitiges Vorschriftenmaterial zusammengetragen und dem Benutzer gebrauchsfertig an die Hand gegeben; nur mag dahingestellt bleiben, ob die Art der Abfassung (Aufteilung jedes Abschnittes in eine Hauptvorschrift und eine Folge von Bemerkungen, die für die Durchführung nicht weniger wichtig sind) besonders glücklich ist. Einige Schönheitsfehler, die schon an der 1. Auflage aufgezeigt wurden, sind auch in die vorliegende dritte hinübergewandert, ebenso fehlen wieder fast völlig irgendwelche Literaturnachweise. *Heinrich Menzel.*

K. Bernhauer, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. 2., völlig neu bearbeitete und vermehrte Auflage. Wien: Springer-Verlag 1942. 170 S. 88 Abb. 8°. Preis brosch. 4.80 RM.

Einer kurzen Charakteristik der organisch-chemischen Reaktionen und Operationen folgen die Hauptteile: I. Die chemischen Operationen im allgemeinen (Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen und Drucken, Schütteln und Rühren, Arbeiten mit Lösungsmitteln und Gasen). II. Methoden und Operationen zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen (Zerkleinern, Filtrieren, Zentrifugieren und Trocknen; Extraktion, Kristallisation, Destillation, Sublimation, Adsorption). Als Anhang folgen Angaben über Geräte und Hilfsmittel beim chemischen Arbeiten, über die Handhabung besonders gefährlicher Substanzen, über Laboratoriumseinrichtungen und über Protokollführung und Veröffentlichung.

Das Büchlein kann und soll, schon des geringen Umfanges wegen, die umfangreicheren Bücher über Methoden der organischen Chemie nicht ersetzen. Es wird aber sein Ziel, in diese Methoden bis zu ihrer modernen Ausführung einzuführen, sehr gut erreichen, da überall auf die ausführlichere Literatur und auf die Originalarbeiten hingewiesen ist. Darüber hinaus ist eine Fülle von praktisch erprobten Einzelheiten gegeben, die das Büchlein zum wertvollen Hilfsmittel jedes organisch-chemischen Unterrichts- und Forschungslaboratoriums machen. Besonders Studenten und Assistenten sei seine Anschaffung warm empfohlen. *B. Helferich.*

J. Heyrovský, Polarographie. Theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode. Wien: Springer-Verlag 1942. 514 S. mit 252 Abb. Preis 37.80 RM.

Es ist stets zu begrüßen, wenn ein Gegenstand von berufener Feder behandelt wird. Heyrovský, der vor 20 Jahren die Bedeutung der tropfenden Quecksilberelektrode erkannte und 1925 darauf die polarographische Analysenmethode begründete, hat mit seinen Schülern auch die meisten Beiträge zur Ausarbeitung dieser Methode geliefert und zahlreiche theoretische Arbeiten durchgeführt.

Das Buch ist in einen theoretischen und einen praktischen Teil von je etwas über 200 Seiten gegliedert und enthält ferner ein vollständiges Verzeichnis des polarographischen Schrifttums (632 Nummern, bis 1940 einschließlich) und ein gutes Sachverzeichnis. Im praktischen Teil sind mehrere bisher noch nicht veröffentlichte neue Analysenmethoden enthalten. Hervorzuheben sind die zahlreichen guten Abbildungen des Buches, insbesondere die wiedergegebenen Polarogramme.

Mit den theoretischen Ansichten des Verfassers ist der Referent nicht in allen Punkten einverstanden. Doch erübrigt es sich, an dieser Stelle hierauf einzugehen, da zwei andere neue Bücher über Polarographie diese Punkte nach Ansicht des Referenten richtig behandeln. Es handelt sich um das Buch „Polarography“ von I. M. Kolthoff und J. J. Lingane (Neuyork 1941) und das im Druck befindliche Buch „Polarographische Arbeitsmethoden“ von M. v. Stackelberg (Verlag de Gruyter; das Manuskript gab der Verfasser dem Referenten liebenswürdigerweise zur Einsicht).

Es ist erfreulich, daß jetzt in kürzester Zeit mehrere Bücher über Polarographie erscheinen bzw. erschienen sind. Dies ist ein Beweis dafür, wie notwendig es war, zusammenfassende Darstellungen aus diesem Gebiet zu geben, dessen Originalarbeiten zum Teil in schwer zugänglichen Zeitschriften erschienen sind.

H. J. Antweiler.

E. Krause, Kunststoffe. Dresden: Elbe-Verlag W. Lehmann 1942. 64 S. mit 12 Abb. Preis 1.80 RM.

Als Sonderdruck aus dem Nachschlagewerk von Hock, Technisches Praktikum, liegt eine kleine Schrift von Ernst Krause über „Kunststoffe, Arten, Eigenschaften und Verwendung“ vor. Der Inhalt der kleinen, übersichtlich geschriebenen Abhandlung gliedert sich nach einer kurzen Einführung in den Begriff der Kunststoffe und einer Übersicht über die deutschen Rohstoffquellen in: „Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Phthalate, Kaseinmassen, thermoplastische Kunststoffe und gummiartige Massen“. Die Schrift ist für den Ingenieur, Techniker, technischen Kaufmann und Werkmeister gedacht und geht daher nur nebenher auf die chemischen Vorgänge bei der Bildung organischer Kunststoffe ein. Dagegen werden ausführlicher, aber sehr klar und einfach lesbar, die Verwendungsmöglichkeiten, der technische Einsatz der organischen Kunststoffe, die in technischer Beziehung interessierenden Verarbeitungsmöglichkeiten und Stoffeigenschaften, unterstützt von einigen Abbildungen, sowie wirtschaftliche Gesichtspunkte, Kostenvergleiche u. ä. behandelt. Es ist dem Verfasser gut gelungen, ohne eine umfassende chemische und technische Vorbildung vorauszusetzen, den Leser mit den in technischer und wirtschaftlicher Beziehung wichtigen Eigenschaften der organischen Kunststoffe rasch vertraut zu machen. Sehr angenehm ist auch das Stichwortverzeichnis, in dem sich die verwirrende Fülle der zum Teil leider wenig schönen Trivialnamen der Kunststoffe angeordnet findet. Das Buch erfüllt somit seien Zweck bestens.

Zum Schluß seien dem Referenten noch einige Anregungen gestattet. Die einführende Begriffsbestimmung und -begrenzung der Kunststoffe wäre zweckmäßig bis zum Vorliegen einer endgültigen, allgemein anerkannten Definition wesentlich zu kürzen; denn unter die allgemeine Definition des Verfassers fiele ja das Gesamtgebiet der Chemie mit Ausnahme der Naturstoffe. Diese Art der Auffassung ist zumindest recht ungewöhnlich. Ferner wäre es sehr wünschenswert, den Ausführungen über die neuen technisch sehr wichtigen Melaminharze, über die Superpolyamide — sogar der Name Perlon fehlt — und über das wichtige Oppanol einen erheblich größeren Raum zu geben.

E. Müller.

Neue Bücher.

Dupont, R. A., Recherche sur les dérivés anthraquinoniques. Brüssel: R. Louis. 1942. 158 S. Preis nicht angegeben.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie. System-Nr. 22: Kalium. Anhangband. 1942. XXVI. 222 S. Preis 49.— RM. System-Nr. 9: Schwefel. Teil A, Lieferung 1. 1942. 62 S. Preis 10.— RM. System-Nr. 68: Platin: Teil B, Lieferung 4. 1942. 76 S. Preis 16.— RM.

Remy, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. u. 3. Aufl., Bd. II. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1942. XXII, 836 S. mit 97 Abb. Preis geb. 24.50 RM., brosch. 22.70 RM.

Schulze, W., Allgemeine und physikalische Chemie. I und II. Berlin: Walter de Gruyter. 1942. Preis je Band 1.62 RM.

Schwarz, R., Kohlenstoff und Silicium. Eine vergleichende Betrachtung. Halle: Niemeyer. 1942. 18 S. Preis 2.20 RM. (Schriften der Königsberger gelehrten Gesellschaft. Naturwiss. Klasse, 18. Jahr, Heft 5.)

Weihrich, R., Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. Stuttgart: Ferd. Enke. 1942. XVI, 244 S. mit 27 Abb. Preis 19.60 RM., brosch. 18.— RM.

Wittenberger, W., Chemische Laboratoriumstechnik. Wien: Springer-Verlag. 1942. IX, 261 S. mit 290 Abb. Preis brosch. 5.70 RM.

Berichtigung.

Band **190** (1942), S. 304, Zeile 19: lies „90°“ statt „58°“. Zeile 21 lies „94°“ statt „65°“. S. 305 bei Abb. 19: lies „90°“ statt „58°“; bei Abb. 20: lies „106°“ statt „120°“. Band **190** (1942), S. 354 bei Abb. 9: lies „Dibenzyl : Azobenzol“ statt „Azobenzol : Stilben“; 10. Zeile von unten: lies „im linken Teil“ statt „im rechten Teil“.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8. — Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.